



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월23일
 (11) 등록번호 10-1679101
 (24) 등록일자 2016년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/26 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
 G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0056564
 (22) 출원일자 2012년05월29일
 심사청구일자 2014년06월03일
 (65) 공개번호 10-2012-0134045
 (43) 공개일자 2012년12월11일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2011-120127 2011년05월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020100014445 A*
 JP2011141495 A*
 JP2010186064 A*
 WO2008149947 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
 (72) 발명자
 하따께야마, 준
 일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내
 고바야시, 도모히로
 일본 니가따켄 죠에쓰시 구비끼꾸 니시후꾸시마
 28-1 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 신기노
 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내
 (74) 대리인
 장수길, 김성완, 박보현

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 신상훈

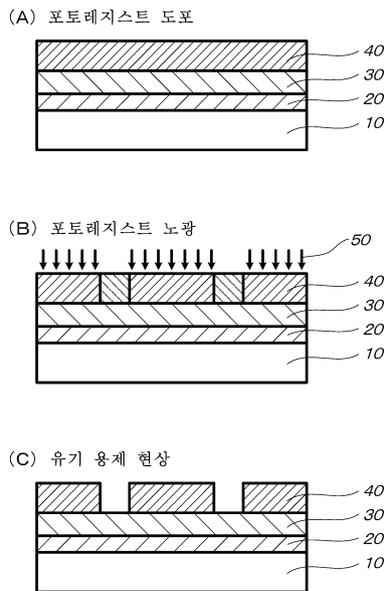
(54) 발명의 명칭 **패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시탄환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 고에너지선으로 상기 레지스트막을 노광하고,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시켜 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

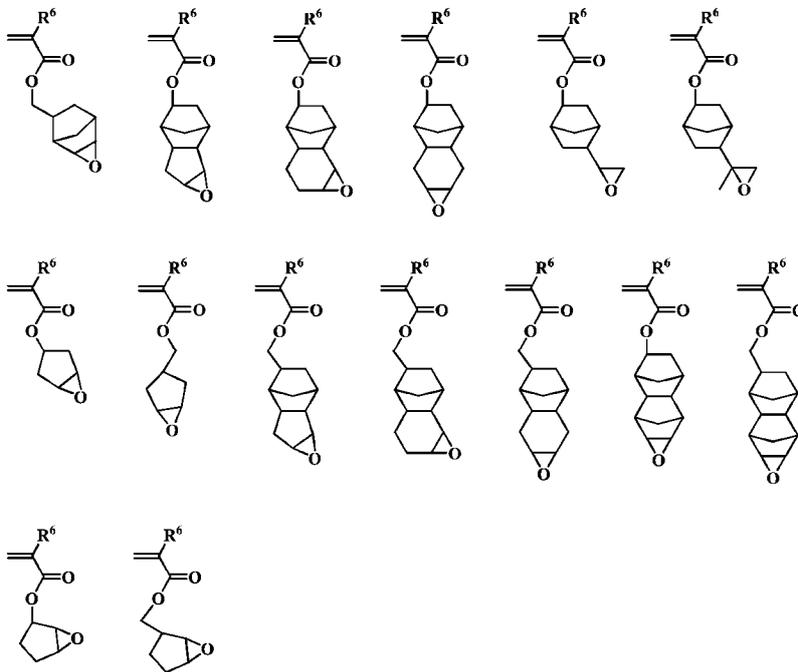
본 발명에 의한 레지스트막은 유기 용제에 의한 현상에 있어서의 포지티브 네거티브 반전의 화상 형성에 있어서, 미노광 부분의 용해성이 높고, 노광 부분의 용해성이 낮아 용해 콘트라스트가 높고, 산 확산을 억제하는 특징을 갖는다. 이 포토레지스트막을 이용하여 격자상 패턴의 마스크를 사용하여 노광하고, 유기 용제 현상을 행함으로써, 미세한 홀 패턴을 치수 제어 좋게 형성하는 것이 가능해진다.

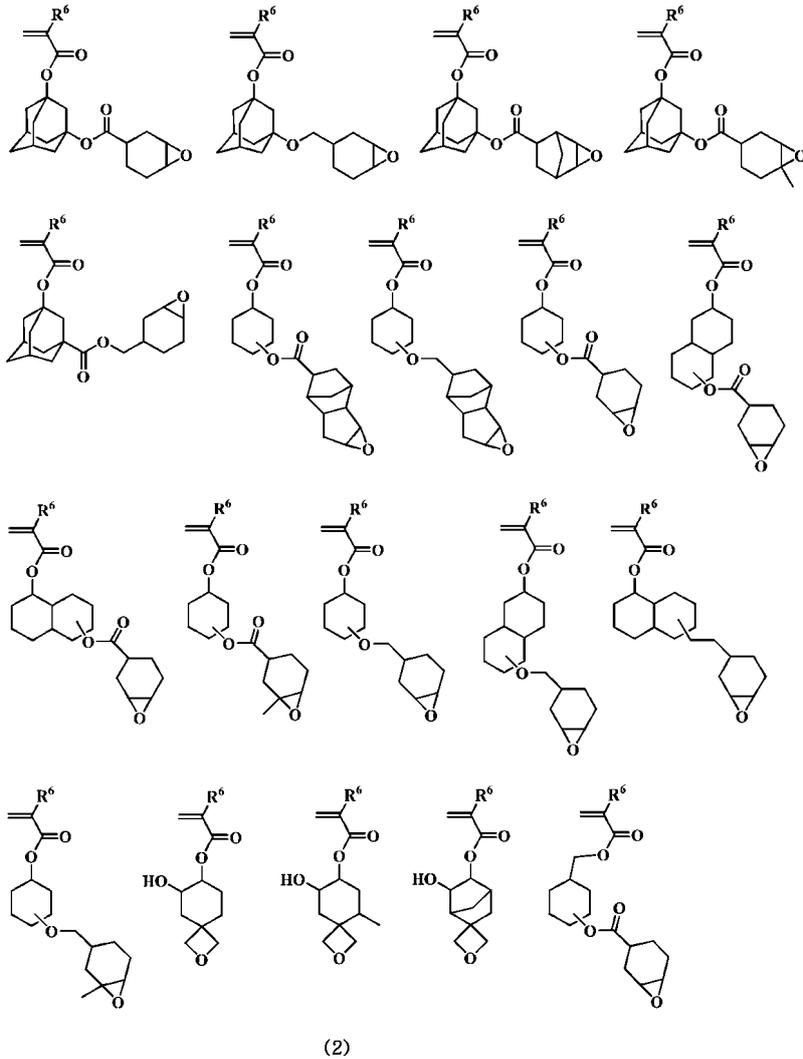
명세서

청구범위

청구항 1

산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하며, 상기 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복단위가 하기 화학식 (2)로 표시되는 어느 하나의 단량체에서 유래하는 반복 단위 b인 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하고, 가열 처리 후에 파장 140 내지 250 nm의 고에너지선, 파장 13.5 nm의 진공 자외광(EUV) 및 전자 빔(EB)으로 구성된 균으로부터 선택된 고에너지선으로 상기 레지스트막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시키고, 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

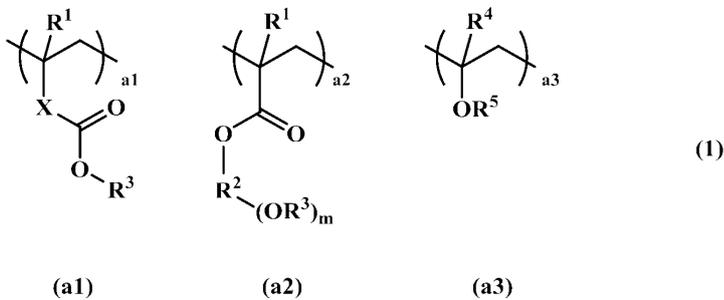




(식 중, R⁶는 수소원자 또는 메틸기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 a1 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위 a2 또는 a3를 함유하는 고분자 화합물이 하기 화학식 (1)에 나타나는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.



(식 중, R¹, R⁴는 동일 또는 이종의 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합 또는 -C(=O)-O-R⁰-이고, R⁰은 메틸렌기, 탄소수 2 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 3 내지 10의 환상의 알킬렌기이며, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 히드록시기 중 어느 하나를 가질 수도 있거나, 또는 나프틸렌기이고, R²는 탄소수 1의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 2 내지 16의 직쇄상 또는 분지상의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기, 또는 탄소수 3 내지 16의 환상의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기이며, 에테르기 또는 에스테르기

를 가질 수도 있고, R^3 , R^5 는 산불안정기이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, a_1 , a_2 , a_3 의 공중합 비율은 $0 \leq a_1 < 1.0$, $0 \leq a_2 < 1.0$, $0 \leq a_3 < 1.0$, $0 < a_1 + a_2 + a_3 < 1.0$ 이고, 상기 반복 단위 b (단, $0 < b < 1.0$)과의 합이 $0 < a_1 + a_2 + a_3 + b \leq 1.0$ 의 범위임)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 레지스트 조성물이, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 현상액이 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 고에너지선에 의한 노광이 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 EUV 리소그래피 또는 전자 빔인 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 액침 리소그래피에 있어서, 도트의 시프트 패턴이 배치된 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여 도트 부분에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여 교차하는 2개의 라인의 2회의 노광을 행하고, 라인의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하여 격자상의 시프트 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

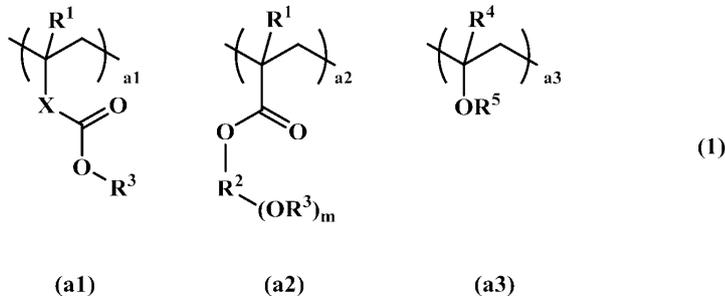
청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저로 상기 레지스트막을 액침 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시켜 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

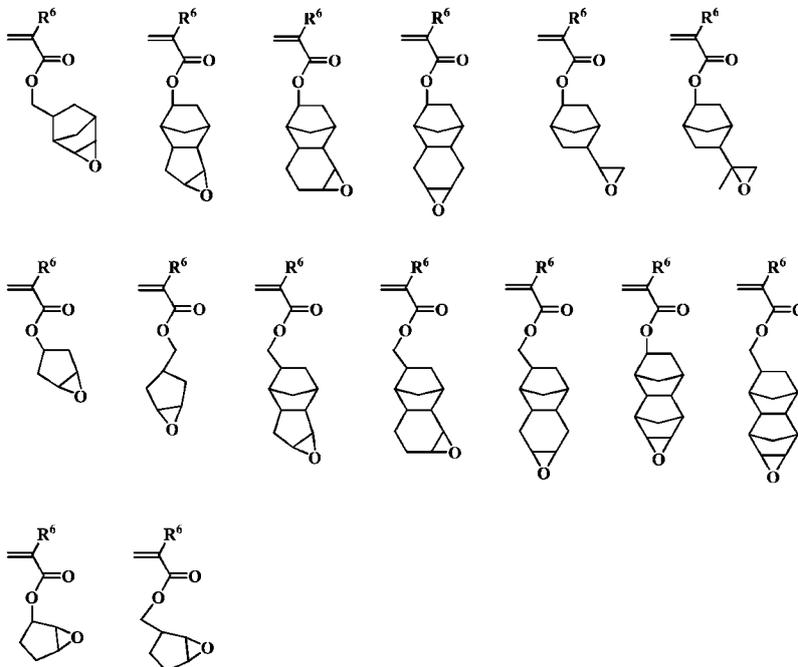
청구항 10

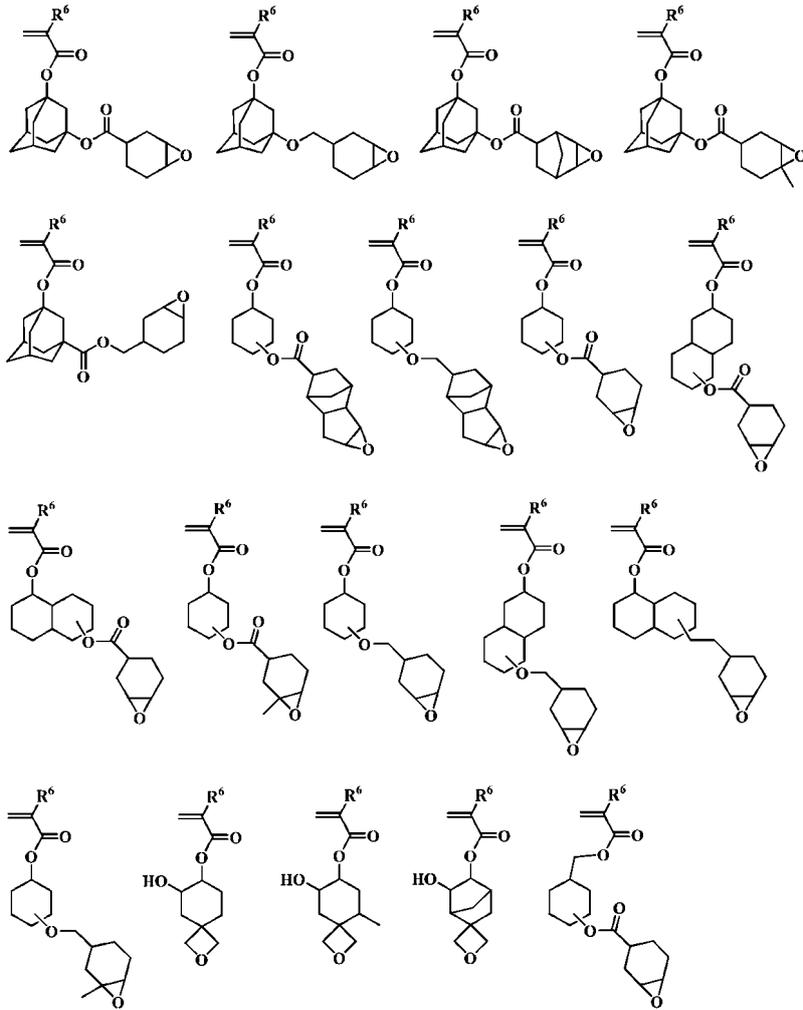
2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산

이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸로부터 선택되는 현상액에 용해 가능하고, 하기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 a1 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위 a2 또는 a3과 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위 b를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 함유하며, 상기 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복단위가 하기 화학식 (2)로 표시되는 어느 하나의 단량체에서 유래하는 반복 단위 b인 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.



(식 중, R^1 , R^4 는 동일 또는 이종의 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합 또는 $-C(=O)-O-R^0$ 이며, R^0 은 메틸렌기, 탄소수 2 내지 10의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기, 또는 탄소수 3 내지 10의 환상의 알킬렌기이며, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 히드록시기 중 어느 하나를 가질 수도 있거나, 또는 나프틸렌기이고, R^2 는 탄소수 1의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기, 탄소수 2 내지 16의 직쇄상 또는 분지상의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기, 또는 탄소수 3 내지 16의 환상의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기이며, 에테르기 또는 에스테르기를 가질 수도 있고, R^3 , R^5 는 산불안정기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, a1, a2, a3의 공중합 비율은 $0 \leq a1 < 1.0$, $0 \leq a2 < 1.0$, $0 \leq a3 < 1.0$, $0 < a1+a2+a3 < 1.0$ 이고, 상기 반복 단위 b (단, $0 < b < 1.0$)과의 합이 $0 < a1+a2+a3+b \leq 1.0$ 의 범위임)





(식 중, R⁶는 수소원자 또는 메틸기를 나타냄)

청구항 11

제10항에 있어서, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 노광 후 산과 열에 의해 탈보호 반응을 행하고, 특정한 유기 용제에 의한 현상에 의해 미노광 부분이 용해하고, 노광 부분이 용해하지 않는 네거티브 톤을 형성하기 위한 패턴 형성 방법 및 이것에 이용하는 레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, LSI의 고집적화와 고속도화에 수반하여 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있는 가운데 현재 범용 기술로서 이용되고 있는 광 노광에서는 광원의 파장에 유래하는 본질적인 해상도의 한계에 가까워지고 있다. 레지스트 패턴 형성시에 사용하는 노광광으로서, 1980년대에는 수은등의 g선(436 nm) 또는 i선(365 nm)을 광원으로 하는 광 노광이 널리 이용되었다. 한층더의 미세화를 위한 수단으로서, 노광 파장을 단파장화하는 방법이 유효하게 되고, 1990년대의 64M비트(가공 치수가 0.25 μm 이하) DRAM(다이내믹 랜덤 액세스 메모리) 이후의 양산 프로세스에는 노광 광원으로서는 i선(365 nm) 대신에 단파장의 KrF 엑시머 레이저(248 nm)가 이용되었다. 그러나, 더 미

세한 가공 기술(가공 치수가 0.2 μm 이하)을 필요로 하는 집적도 256M 및 1G 이상의 DRAM의 제조에는 보다 단파장의 광원이 필요하게 되고, 10년 정도 전부터 ArF 엑시머 레이저(193 nm)를 이용한 포토리소그래피가 본격적으로 검토되어 왔다. 당초 ArF 리소그래피는 180 nm 노드의 디바이스 제작부터 적용될 것이었지만, KrF 리소그래피는 130 nm 노드 디바이스 양산까지 연명되어 ArF 리소그래피의 본격 적용은 90 nm 노드부터이다. 또한, NA를 0.9까지 향상시킨 렌즈와 조합하여 65 nm 노드 디바이스의 양산이 행해지고 있다. 다음의 45 nm 노드 디바이스에는 노광 파장의 단파장화가 추진되고, 파장 157 nm의 F₂ 리소그래피가 후보에 올랐다. 그러나, 투영 렌즈에 고가인 CaF₂ 단결정을 대량으로 이용하는 것에 의한 스캐너의 비용 상승, 소프트 페리클의 내구성이 지극히 낮기 때문인 하드 페리클 도입에 수반하는 광학계의 변경, 레지스트막의 에칭 내성 저하 등의 여러 문제에 의해 F₂ 리소그래피의 개발이 중지되고, ArF 액침 리소그래피가 도입되었다.

- [0003] ArF 액침 리소그래피에 있어서는 투영 렌즈와 웨이퍼의 사이에 굴절률 1.44의 물이 파설 필 방식에 의해 삽입되고, 이에 의해 고속 스캔이 가능해지고, NA 1.3급의 렌즈에 의해 45 nm 노드 디바이스의 양산이 행해지고 있다.
- [0004] 32 nm 노드의 리소그래피 기술로서는 파장 13.5 nm의 진공 자외광(EUV) 리소그래피가 후보로 거론되고 있다. EUV 리소그래피의 문제점으로서의 레이저의 고출력화, 레지스트막의 고감도화, 고해상도화, 저 라인 엣지 러프니스(Line Edge Roughness; LWR)화, 무결합 MoSi 적층 마스크, 반사 미러의 저수차화 등을 들 수 있고, 극복해야 할 문제가 산적하고 있다.
- [0005] 32 nm 노드의 또 하나의 후보인 고굴절률 액침 리소그래피는 고굴절률 렌즈 후보인 LUAG의 투과율이 낮다는 점과, 액체의 굴절률이 목표의 1.8에 도달하지 않았다는 점에 의해 개발이 중지되었다.
- [0006] 여기서 최근 주목을 받고 있는 것은 1회째의 노광과 현상으로 패턴을 형성하고, 2회째의 노광과 1회째의 패턴의 정확히 중간에 패턴을 형성하는 더블 패터닝 프로세스이다. 더블 패터닝의 방법으로서 많은 프로세스가 제안되어 있다. 예를 들면, 1회째의 노광과 현상으로 라인과 스페이스가 1:3의 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 드라이 에칭으로 하층의 하드 마스크를 가공하고, 그 위에 하드 마스크를 1층 더 깔아 1회째의 노광의 스페이스 부분에 포토레지스트막의 노광과 현상으로 라인 패턴을 형성하여 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공하여 처음 패턴의 피치의 절반인 라인 앤드 스페이스 패턴을 형성하는 방법이다. 또한, 1회째의 노광과 현상으로 스페이스와 라인이 1:3의 간격인 포토레지스트 패턴을 형성하고, 드라이 에칭으로 하층의 하드 마스크를 가공하고, 그 위에 포토레지스트막을 도포하여 하드 마스크가 남아 있는 부분에 2회째의 스페이스 패턴을 노광하여 하드 마스크를 드라이 에칭으로 가공한다. 모두 2회의 드라이 에칭으로 하드 마스크를 가공한다.
- [0007] 라인 패턴에 비하여 홀 패턴은 미세화가 어렵다. 종래법으로 미세한 홀을 형성하기 위해서 포지티브형 레지스트막에 홀 패턴 마스크를 조합하여 언더 노광으로 형성하고자 하면, 노광 마진이 지극히 좁아진다. 따라서, 큰 사이즈의 홀을 형성하고, 서멀 플로우나 RELACS™법 등으로 현상 후의 홀을 수축시키는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 현상 후의 패턴 사이즈와 수축 후의 사이즈의 차가 크고, 수축량이 클수록 제어 정밀도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 홀 수축법에서는 홀의 사이즈는 축소 가능하지만 피치를 좁게 할 수는 없다.
- [0008] 포지티브형 레지스트막을 이용하여 다이폴 조명을 이용하여 X 방향의 라인 패턴을 형성하고, 레지스트 패턴을 경화시키고, 그 위에 한번 더 레지스트 조성물을 도포하고, 다이폴 조명으로 Y 방향의 라인 패턴을 노광하고, 격자상 라인 패턴의 간극으로부터 홀 패턴을 형성하는 방법(비특허문헌 1: Proc. SPIE Vol.5377, p.255(2004))이 제안되어 있다. 고콘트라스트인 다이폴 조명에 의한 X, Y 라인을 조합함으로써 넓은 마진으로 홀 패턴을 형성할 수 있지만, 상하에 조합된 라인 패턴을 치수 정밀도 높게 에칭하기는 어렵다. X 방향 라인의 레벤손형 위상 시프트 마스크와 Y 방향 라인의 레벤손형 위상 시프트 마스크를 조합하여 네거티브형 레지스트막을 노광하여 홀 패턴을 형성하는 방법이 제안되어 있다(비특허문헌 2: IEEE IEDM Tech. Digest 61(1996)). 단, 가교형 네거티브형 레지스트막은 초미세홀의 한계 해상도가 브리지 마진으로 결정되기 때문에, 해상력이 포지티브형 레지스트에 비하여 낮은 결점이 있다.
- [0009] X 방향의 라인과 Y 방향의 라인의 2회 노광을 조합하여 노광하고, 이것을 화상 반전에 의해 네거티브 패턴으로 함으로써 형성되는 홀 패턴은 고콘트라스트인 라인 패턴의 광을 이용함으로써 형성이 가능하기 때문에, 종래의 방법보다도 보다 협피치이고 또한 미세한 홀을 개구할 수 있다. 그러나, 이 경우 마스크를 교환하면서 2회의 노광을 행할 필요가 있기 때문에, 이에 따른 처리량의 저하와 2회의 노광의 위치 어긋남이 문제가 된다.
- [0010] 비특허문헌 3(Proc. SPIE Vol.7274, p.72740N(2009))에서는 이하 3개의 방법에 의한 화상 반전에 의한 홀 패턴의 제작이 보고되어 있다.

- [0011] 즉, 포지티브형 레지스트 조성물의 X, Y 라인의 더블 다이폴의 2회 노광에 의해 도트 패턴을 제작하고, 그 위에 LPCVD로 SiO₂막을 형성하고, O₂-RIE로 도트를 홀에 반전시키는 방법, 가열에 의해 알칼리 가용으로 용제 불용이 되는 특성의 레지스트 조성물을 이용하여 동일한 방법으로 도트 패턴을 형성하고, 그 위에 페놀계 오버코트막을 도포하여 알칼리 현상에 의해 화상 반전시켜 홀 패턴을 형성하는 방법, 포지티브형 레지스트 조성물을 이용하여 더블 다이폴 노광, 유기 용제 현상에 의한 화상 반전에 의해 홀을 형성하는 방법이다. 이것도 전술한 바와 같이 2회 노광의 문제점을 갖고 있다.
- [0012] 여기서, 유기 용제 현상에 의한 네거티브 패턴의 제작은 오래 전부터 이용되고 있는 방법이다. 환화 고무계 레지스트 조성물은 크실렌 등의 알케ンを 현상액으로서 이용하고 있고, 폴리-tert-부톡시카르보닐옥시스티렌 베이스의 초기의 화학 증폭형 레지스트 조성물은 아니솔을 현상액으로 하여 네거티브 패턴을 얻고 있었다.
- [0013] 최근, 유기 용제 현상이 다시 각광을 받고 있다. 포지티브 톤에서는 달성할 수 없는 매우 미세한 홀 패턴을 네거티브 톤의 노광으로 해상하기 때문에, 해상성이 높은 포지티브형 레지스트 조성물을 이용한 유기 용제 현상으로 네거티브 패턴을 형성하는 것이다. 또한, 알칼리 현상과 유기 용제 현상의 2회의 현상을 조합함으로써, 2배의 해상력을 얻는 검토도 진행되고 있다.
- [0014] 유기 용제에 의한 네거티브 톤 현상용 ArF 레지스트 조성물로서는, 종래형의 포지티브형 ArF 레지스트 조성물을 이용할 수 있고, 특허문헌 1 내지 6(일본 특허 공개 제2008-281974호 공보, 일본 특허 공개 제2008-281975호 공보, 일본 특허 공개 제2008-281980호 공보, 일본 특허 공개 제2009-53657호 공보, 일본 특허 공개 제2009-25707호 공보, 일본 특허 공개 제2009-25723호 공보)에 패턴 형성 방법이 나타나 있다.
- [0015] 이들 출원에 있어서, 히드록시아다만탄메타크릴레이트를 공중합, 노르보르난락톤메타크릴레이트를 공중합, 또는 카르복실기, 술폰기, 페놀기, 티올기 등의 산성기를 2종 이상의 산불안정기로 치환한 메타크릴레이트, 환상의 산안정기 에스테르를 갖는 메타크릴레이트를 공중합한 유기 용제 현상용 레지스트 조성물 및 이것을 이용한 패턴 형성 방법이 제안되어 있다.
- [0016] 유기 용제 현상 프로세스에 있어서, 레지스트막 상에 보호막을 적용하는 패턴 형성 방법으로서의 일본 특허 공개 제2008-309878호 공보(특허문헌 7)에 공개되어 있다.
- [0017] 유기 용제 현상 프로세스에 있어서, 레지스트 조성물로서 스핀 코팅 후의 레지스트막 표면에 배향하여 발수성을 향상시키는 첨가제를 이용하여 톱 코트를 이용하지 않는 패턴 형성 방법으로서의 일본 특허 공개 제2008-309879호 공보(특허문헌 8)에 나타나 있다.
- [0018] 알칼리 현상에 있어서의 네거티브 레지스트의 경우, 알칼리 가용 중합체에 가교제를 첨가하거나 또는 가교 유닛을 공중합하는 것이 행해지고 있다. 알칼리 가용 중합체의 경우에는 히드록시기나 카르복실기, 페놀기를 갖는 것이 필요하고, 이들이 산불안정기로 치환된 반복 단위를 도입하는 일은 없다.
- [0019] 포지티브 톤과 네거티브 톤의 양쪽의 특징을 갖는 듀얼톤 레지스트가 일본 특허 공개 평10-104834호 공보(특허문헌 9)에 나타나 있다. 이 경우에는 산불안정기를 갖는 포지티브형 레지스트에 가교제를 첨가하여 알칼리 현상으로 듀얼톤의 특성을 얻고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-281974호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-281975호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2008-281980호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2009-53657호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2009-25707호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2009-25723호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2008-309878호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 제2008-309879호 공보

(특허문헌 0009) 일본 특허 공개 평10-104834호 공보

비특허문헌

- [0021] (비특허문헌 0001) Proc. SPIE Vol.5377, p.255(2004)
- (비특허문헌 0002) IEEE IEDM Tech. Digest 61(1996)
- (비특허문헌 0003) Proc. SPIE Vol.7274, p.72740N(2009)

발명의 내용

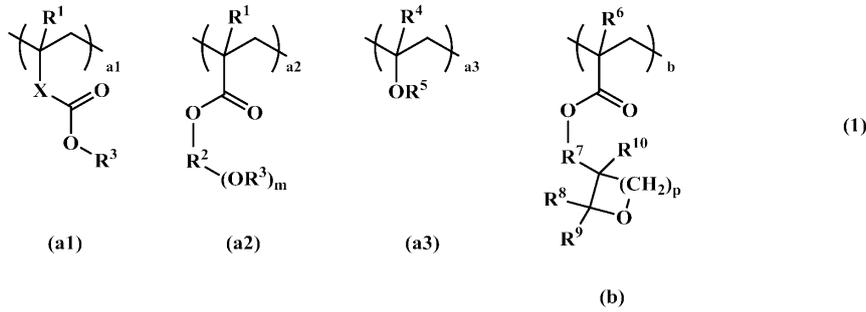
해결하려는 과제

- [0022] 탈보호 반응에 의해 산성의 카르복실기 등이 생성하고, 알칼리 현상액에 용해하는 포지티브형 레지스트 시스템에 비교하면, 유기 용제 현상의 용해 콘트라스트는 낮다. 알칼리 현상액의 경우, 미노광부와 노광부의 알칼리 용해 속도의 비율은 1,000배 이상의 차이가 나지만, 유기 용제 현상의 경우 10배 정도의 차이만 있다. 전술한 특허문헌 1 내지 6에는 종래형의 알칼리 수용액 현상형 포토레지스트 조성물이 기재되어 있는데, 유기 용제 현상에 있어서의 용해 콘트라스트 차를 크게 하기 위한 신규한 재료 개발이 기대되고 있다.
- [0023] 전술한 특허문헌 1 내지 6 기재의 조성물, 즉 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 알칼리 현상에 의해 노광부가 용해하는 포지티브형의 특성을 갖는 중합체를 베이스로 하는 레지스트 조성물로 네거티브 현상으로 홀 패턴을 형성한 경우, 패턴이 남는 부분은 에칭 내성이 높은 환상의 보호기가 탈보호한 막이 되기 때문에 에칭 내성이 낮은 문제가 발생한다.
- [0024] 본 발명은 유기 용제 현상에 있어서 용해 콘트라스트를 크게 하는 것이 가능하고 또한 패턴 형성 후의 에칭 내성이 높은 포토레지스트 조성물, 및 특히 1회의 노광과 현상에 의해 홀 패턴을 형성하기 위한 격자상의 패턴이 배치된 마스크를 이용하여 포지티브 네거티브 반전에 의해 홀 패턴을 형성하는 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상기 과제를 해결하기 위해서 본 발명자들은 여러 검토를 행한 결과, 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물을 이용함으로써, 유기 용제 현상에 있어서의 용해 콘트라스트가 향상되고, 동시에 막이 남는 노광 부분이 옥시란환 또는 옥세탄환에 의해 가교함으로써 에칭 내성이 향상되고, 산의 확산이 억제됨으로써 포지티브 네거티브 반전에 의해 얻어진 홀 패턴의 감도, 해상성과 포커스 마진 및 치수 균일성이 향상되는 것을 발견하였다.
- [0026] 전술한 특허문헌 1 내지 6 기재의 조성물, 즉 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 알칼리 현상에 의해 노광부가 용해하는 포지티브형의 경우에는, 탈보호에 의한 극성의 변화에 의해 용제에의 용해성이 저하되어 네거티브화가 일어나지만, 본 발명의 레지스트 조성물에 있어서는 탈보호의 극성 변화뿐만 아니라 가교 반응도 행해지기 때문에 한층더 네거티브화의 콘트라스트를 높게 할 수 있는 특징이 있다. 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위의 도입에 의해, 미노광 부분의 용제 용해 속도가 향상되어 용해 콘트라스트를 향상시킬 수 있는 장점도 있다. 탈보호 반응에 의한 막의 수축이 네거티브 현상에 있어서의 문제의 하나이기도 하지만, 본 발명의 레지스트 조성물의 경우, 탈보호 반응과 동시에 가교 반응이 발생하기 때문에 막의 수축량이 적은 특징도 있다.
- [0027] 따라서, 본 발명은 하기의 패턴 형성 방법 및 레지스트 조성물을 제공한다.
- [0028] [1] 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 고에너지선으로 상기 레지스트막을 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 미노광부를 용해시키고, 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 패턴 형성 방법.

[0029] [2] 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 a1 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위 a2 또는 a3과 옥시탄환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위 b를 함유하는 고분자 화합물이 하기 화학식 (1)에 나타나는 반복 단위인 것을 특징으로 하는 [1] 기재의 패턴 형성 방법.



[0030]

[0031] (식 중, R¹, R⁴, R⁶은 동일 또는 이종의 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합 또는 -C(=O)-O-R⁰-이고, R⁰은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이며, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 히드록시기 중 어느 하나를 가질 수도 있거나, 또는 나프틸렌기이고, R²는 탄소수 1 내지 16의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 2 내지 4개의 지방족 탄화수소기이며, 에테르기 또는 에스테르기를 가질 수도 있고, R³, R⁵는 산불안정기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R⁷은 단결합, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이고, R⁸과 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R⁸, R⁹, R¹⁰은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기이고, p는 0 또는 1이고, a₁, a₂, a₃, b의 공중합 비율은 0 ≤ a₁ < 1.0, 0 ≤ a₂ < 1.0, 0 ≤ a₃ < 1.0, 0 < a₁+a₂+a₃ < 1.0, 0 < b < 1.0, 0 < a₁+a₂+a₃+b ≤ 1.0의 범위임)

[0032] [3] 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2] 기재의 패턴 형성 방법.

[0033] [4] 현상액이 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0034] [5] 고에너지선에 의한 노광이 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 액침 리소그래피, 파장 13.5 nm의 EUV 리소그래피 또는 전자 빔인 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0035] [6] 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저 액침 리소그래피에 있어서, 도트의 시프터 패턴이 배치된 하프톤 위상 시프터 마스크를 이용하여 도트 부분에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [5] 기재의 패턴 형성 방법.

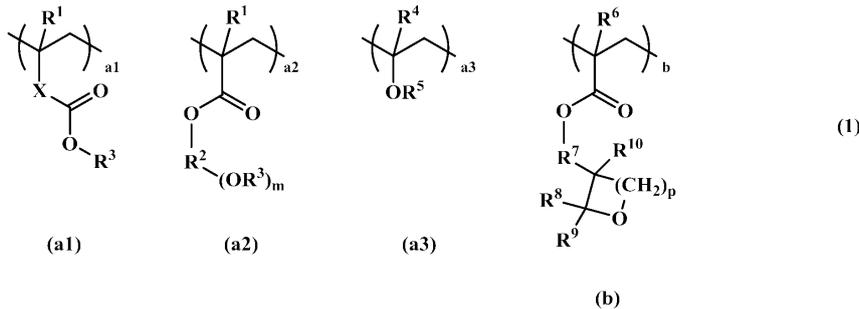
[0036] [7] 하프톤 위상 시프터 마스크를 이용하고, 교차하는 2개의 라인의 2회의 노광을 행하여 라인의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0037] [8] 하프톤 위상 시프터 마스크를 이용하여 격자상의 시프터 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0038] [9] 상기 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 고에너지선으로 상기 레지스트막을 액침 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시켜 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 것을 특징으로 하는 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 패턴 형성 방법.

[0039]

[10] 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜탄산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸로부터 선택되는 현상액에 용해 가능하고, 하기 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위 a1 및/또는 산불안정기로 치환된 히드록시기를 갖는 반복 단위 a2 또는 a3과 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위 b를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.



[0040]

[0041]

(식 중, R¹, R⁴, R⁶은 동일 또는 이종의 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합 또는 -C(=O)-O-R⁰-이며, R⁰은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이며, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 히드록시기 중 어느 하나를 가질 수도 있거나, 또는 나프틸렌기이고, R²는 탄소수 1 내지 16의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 2 내지 4개의 지방족 탄화수소기이며, 에테르기 또는 에스테르기를 가질 수도 있고, R³, R⁵는 산불안정기이고, m은 1 내지 3의 정수이고, R⁷은 단결합, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이고, R⁸과 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R⁸, R⁹, R¹⁰은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기이고, p는 0 또는 1이고, a1, a2, a3, b의 공중합 비율은 0 ≤ a1 < 1.0, 0 ≤ a2 < 1.0, 0 ≤ a3 < 1.0, 0 < a1 + a2 + a3 < 1.0, 0 < b < 1.0, 0 < a1 + a2 + a3 + b ≤ 1.0의 범위임)

[0042]

[11] 산발생제가, α 위치가 불소로 치환된 술폰산, 이미드산 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술폰산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 [10] 기재의 네거티브 패턴 형성용 레지스트 조성물.

발명의 효과

[0043]

산불안정기로 치환된 카르복실기 및/또는 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물과 산발생제를 포함하는 포토레지스트막은, 유기 용제에 의한 현상에 있어서의 포지티브 네거티브 반전의 화상 형성에 있어서, 미노광 부분의 용해성이 높고, 노광 부분의 용해성이 낮아 용해 콘트라스트가 높고, 산 확산을 억제하는 특징을 갖는다. 이 포토레지스트막을 이용하여 격자상 패턴의 마스크를 사용하여 노광하고, 유기 용제 현상을 행함으로써, 미세한 홀 패턴을 치수 제어 좋게 형성하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0044]

도 1은 본 발명에 관한 패턴링 방법을 설명하는 것으로, (A)는 기관 상에 포토레지스트막을 형성한 상태의 단면도, (B)는 포토레지스트막에 노광한 상태의 단면도, (C)는 유기 용제로 현상한 상태의 단면도이다.

도 2는 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 X 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

도 3은 동 Y 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

도 4는 도 3의 Y 방향 라인과 도 2의 X 방향 라인의 광학상을 포갠 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 5는 격자상의 패턴이 배치된 마스크를 도시한다.

도 6은 NA 1.3 렌즈, 크로스 폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각(Azimuthally) 편광 조명에서의 피치 90 nm, 폭 30 nm의 격자상 라인 패턴의 광학상이다.

도 7은 NA 1.3 렌즈, 크로스 폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 한 변의 폭이 55 nm인 정사각형의 도트 패턴이 배치된 마스크이다.

도 8은 동 마스크에 있어서의 광학상 콘트라스트이다.

도 9는 피치 90 nm이고, 20 nm 라인의 격자상 패턴 상에 도트를 형성하고자 하는 부분에 십자의 굵은 교차 라인을 배치한 마스크를 도시한다.

도 10은 도 9의 마스크에 있어서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 11 피치 90 nm이고, 15 nm 라인의 격자상 패턴 상에 도트를 형성하고자 하는 부분에 굵은 도트를 배치한 마스크를 도시한다.

도 12는 도 11의 마스크에 있어서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 13은 격자상 패턴이 배열되어 있지 않은 마스크를 도시한다.

도 14는 도 13의 마스크에 있어서의 광학상의 콘트라스트 이미지를 나타낸다.

도 15는 실시예 1-1에 있어서의 노광량과 막 두께의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 16은 비교예 1-1에 있어서의 노광량과 막 두께의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 17은 ArF 노광 패턴링 평가 (2)에서 이용한 격자상 마스크를 도시한다.

도 18은 Y 방향의 라인의 콘트라스트를 향상시키는 다이폴 조명의 노광기의 애퍼처 형상을 도시한다.

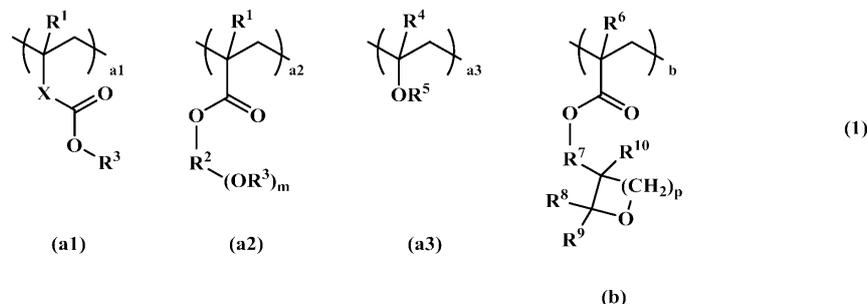
도 19는 X 방향의 라인의 콘트라스트를 향상시키는 다이폴 조명의 노광기의 애퍼처 형상을 도시한다.

도 20은 X 방향과 Y 방향의 양쪽 라인의 콘트라스트를 향상시키는 크로스 폴 조명의 노광기의 애퍼처 형상을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은 전술한 바와 같이 산불안정기로 치환된 카르복실기 및/또는 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물을 베이스로 하는 포토레지스트 조성물을 도포하고, 프리베이크에 의해 불필요한 용제를 제거하여 레지스트막을 형성하고, 고에너지선으로 격자상의 마스크 패턴을 이용하여 노광하고, 노광 후 가열하고, 유기 용제 현상액으로 현상하여 네거티브형 패턴을 얻는, 포지티브 네거티브 반전을 이용한 패턴 형성 방법을 제안하는 것이다.

[0046] 산불안정기로 치환된 카르복실기 및/또는 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위로서는 하기 화학식 (1) 중의 반복 단위 a1, a2, a3 및 b인 것이 바람직하다.

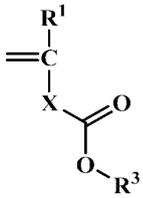


[0047]

[0048] (식 중, R¹, R⁴, R⁶은 동일 또는 이종의 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 단결합 또는 -C(=O)-O-R⁰-이고, R⁰은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이며, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 히드록시

기 중 어느 하나를 가질 수도 있거나, 또는 나프틸렌기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 16의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 2 내지 4가의 지방족 탄화수소기이며, 에테르기 또는 에스테르기를 가질 수도 있고, R^3 , R^5 는 산불안정기이고, m 은 1 내지 3의 정수이고, R^7 은 단결합, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기이고, R^8 과 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R^8 , R^9 , R^{10} 은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기이고, p 는 0 또는 1이고, a_1 , a_2 , a_3 , b 의 공중합 비율은 $0 \leq a_1 < 1.0$, $0 \leq a_2 < 1.0$, $0 \leq a_3 < 1.0$, $0 < a_1 + a_2 + a_3 < 1.0$, $0 < b < 1.0$, $0 < a_1 + a_2 + a_3 + b \leq 1.0$ 의 범위임)

[0049] 여기서, 반복 단위 a_1 을 얻기 위한 단량체 Ma 는 하기 식으로 표시된다.

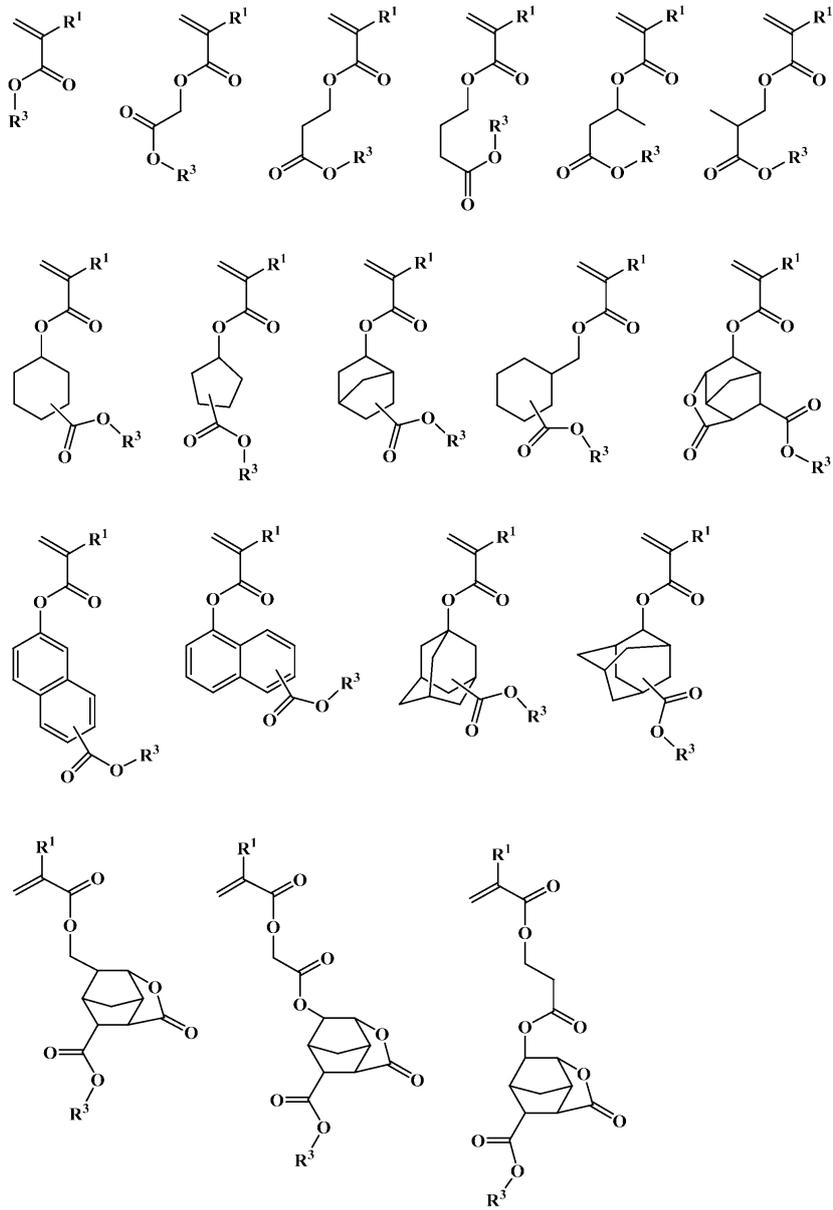


Ma

[0050]

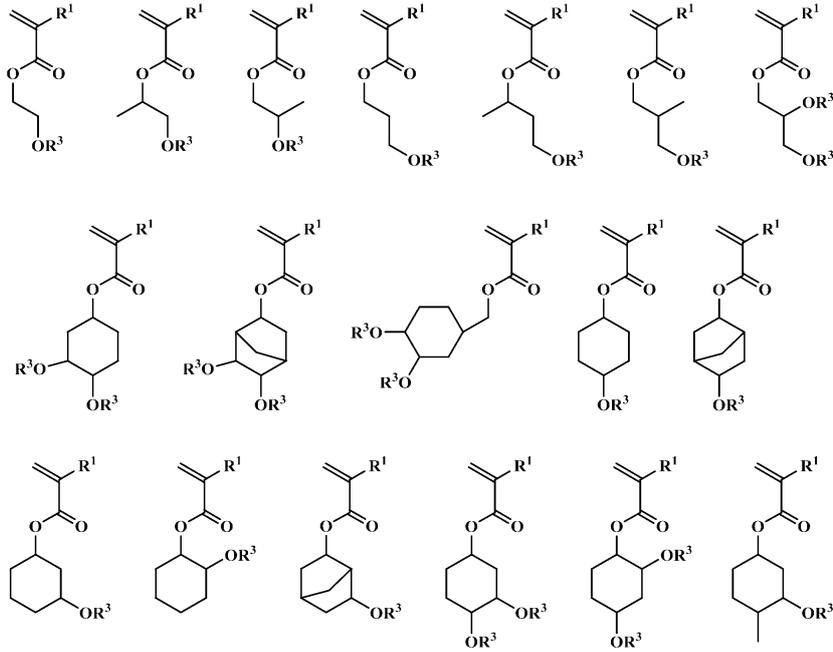
[0051] (식 중, R^1 , R^3 , X 는 상기와 같음)

[0052] 단량체 Ma 의 X 를 변경한 구조는 구체적으로는 하기에 예시할 수 있다. 또한, 하기 화학식 중 R^1 , R^3 은 전술한 바와 같다.

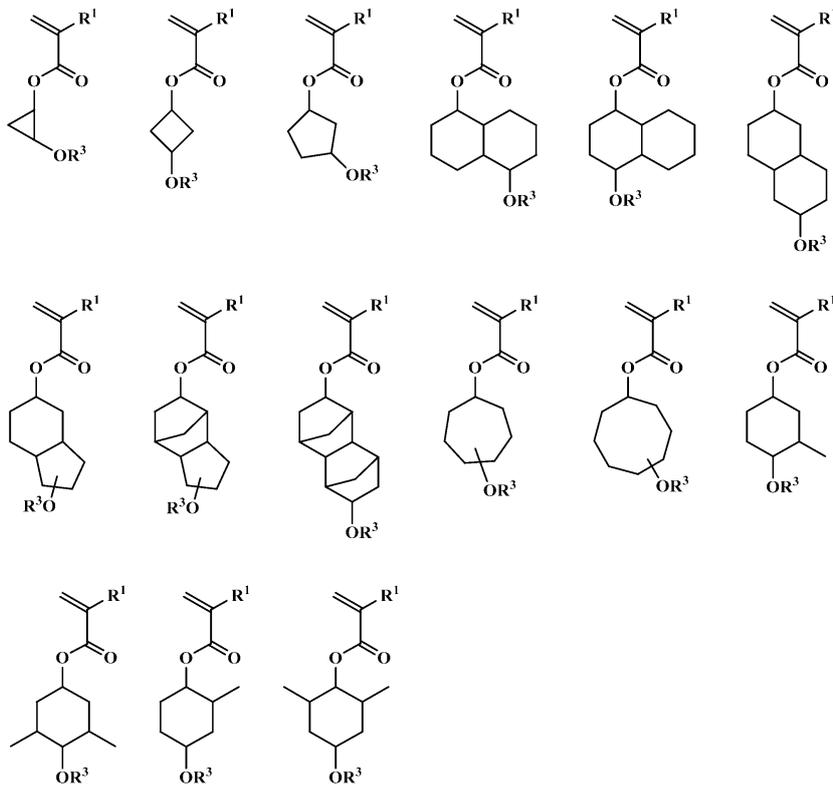


[0053]

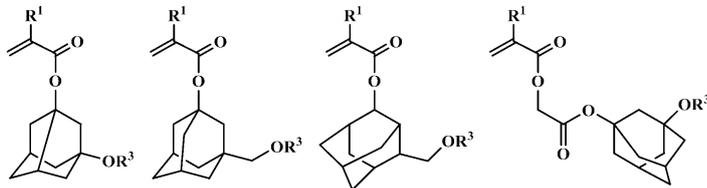
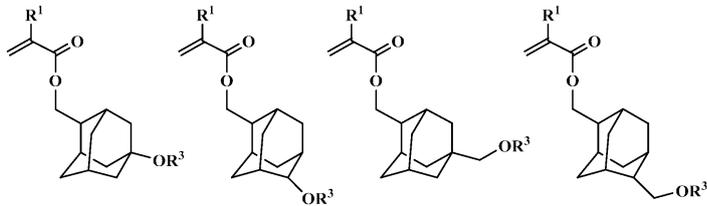
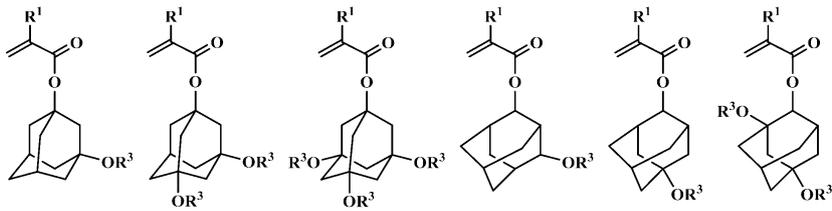
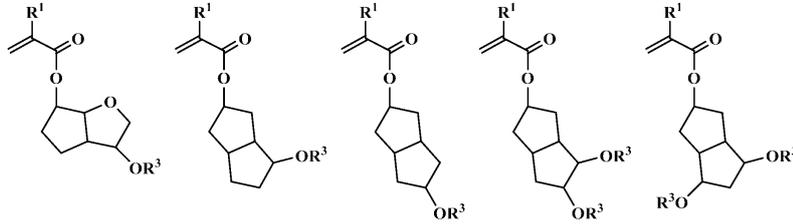
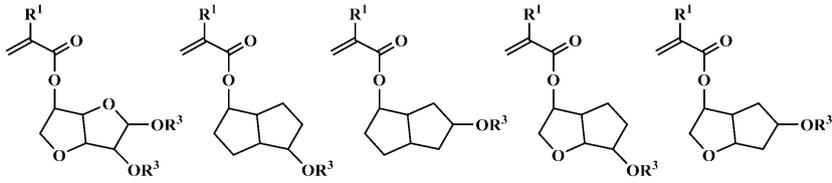
[0054] 반복 단위 a2, a3을 얻기 위한 단량체는 구체적으로는 하기에 들 수 있다.



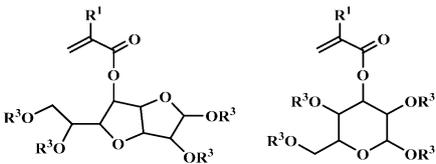
[0055]



[0056]



[0058]



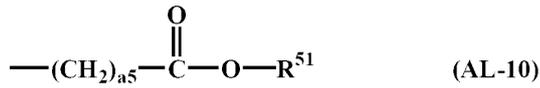
[0059]

[0060]

여기서, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 는 전술한 바와 같다.

[0061]

화학식 (1) 중, R^3 , R^5 로 표시되는 산불안정기는 여러 가지 선정되고, 동일 또는 상이할 수도 있고, 특히 하기 화학식 (AL-10), (AL-11)로 표시되는 기, 하기 화학식 (AL-12)로 표시되는 3급 알킬기, 탄소수 4 내지 20의 옥소알킬기 등을 들 수 있다.



[0062]

[0063]

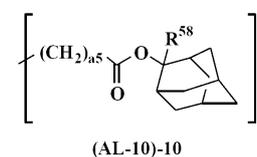
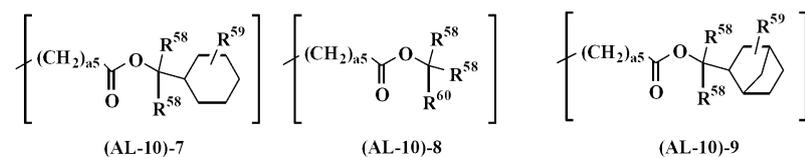
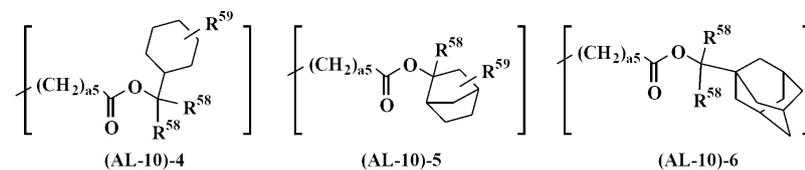
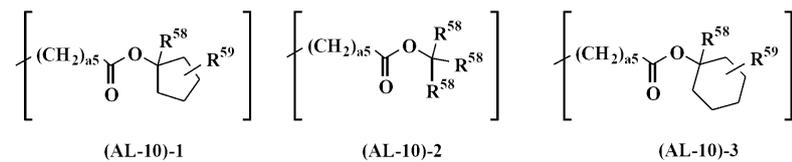
화학식 (AL-10), (AL-11)에 있어서, R⁵¹, R⁵⁴는 탄소수 1 내지 40, 특히 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이며, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함할 수도 있다. R⁵², R⁵³은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이며, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함할 수도 있고, a5는 0 내지 10, 특히 1 내지 5의 정수이고, R⁵²와 R⁵³, R⁵²와 R⁵⁴ 또는 R⁵³과 R⁵⁴는 각각 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자 또는 탄소 원자와 산소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 4 내지 16의 환, 특히 지환을 형성할 수도 있다.

[0064]

R⁵⁵, R⁵⁶, R⁵⁷은 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기이며, 산소, 황, 질소, 불소 등의 헤테로 원자를 포함할 수도 있다. 또는 R⁵⁵와 R⁵⁶, R⁵⁵와 R⁵⁷ 또는 R⁵⁶과 R⁵⁷은 각각 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 4 내지 16의 환, 특히 지환을 형성할 수도 있다.

[0065]

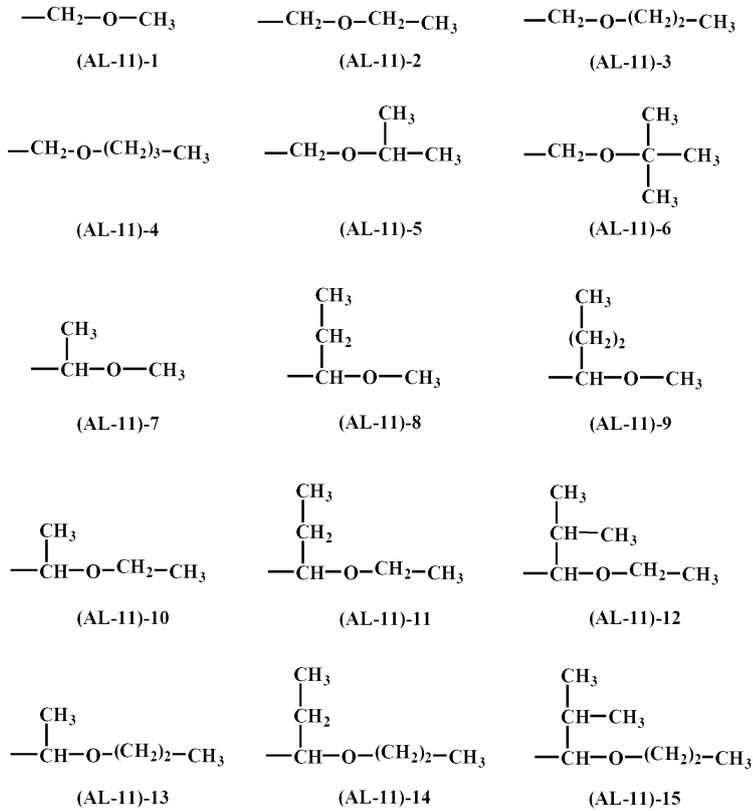
화학식 (AL-10)에 나타나는 기를 구체적으로 예시하면, tert-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐메틸기, tert-아밀옥시카르보닐기, tert-아밀옥시카르보닐메틸기, 1-에톡시에톡시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로피라닐옥시카르보닐메틸기, 2-테트라히드로푸라닐옥시카르보닐메틸기 등, 또한 하기 화학식 (AL-10)-1 내지 (AL-10)-10으로 표시되는 치환기를 들 수 있다.



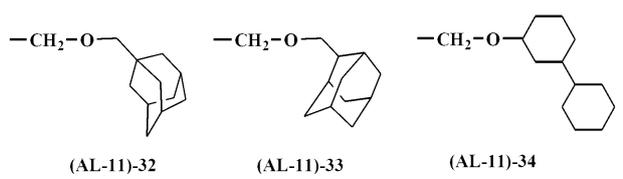
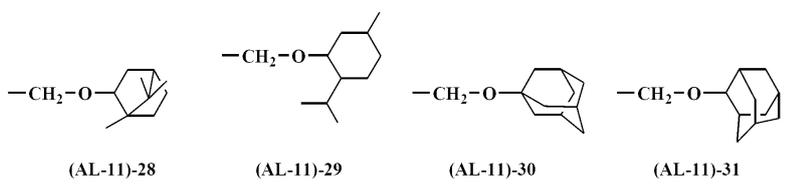
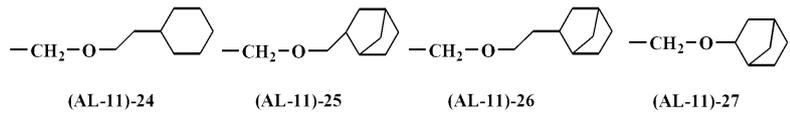
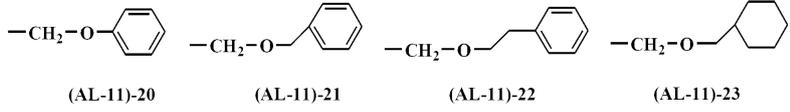
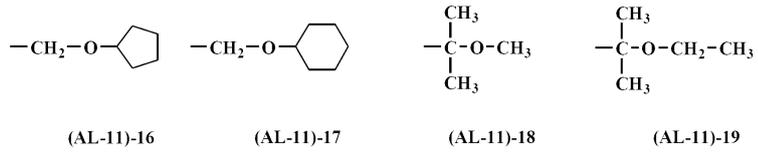
[0066]

[0067] 화학식 (AL-10)-1 내지 (AL-10)-10 중 R⁵⁸은 동일 또는 이종의 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아랄킬기를 나타내고, R⁵⁹는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 나타내고, R⁶⁰은 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아랄킬기를 나타내고, a5는 상기와 같다.

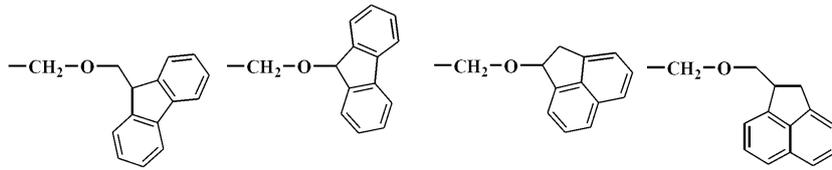
[0068] 상기 화학식 (AL-11)로 표시되는 아세탈기를 (AL-11)-1 내지 (AL-11)-15에 예시한다.



[0069]



[0070]

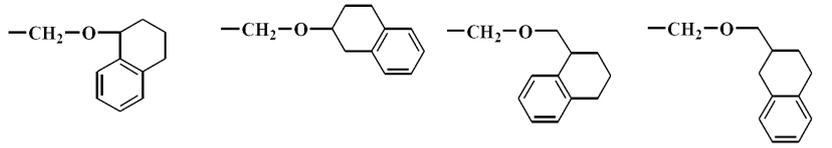


(AL-11)-59

(AL-11)-60

(AL-11)-61

(AL-11)-62

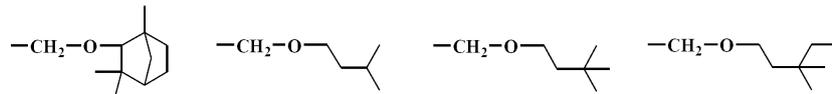


(AL-11)-63

(AL-11)-64

(AL-11)-65

(AL-11)-66

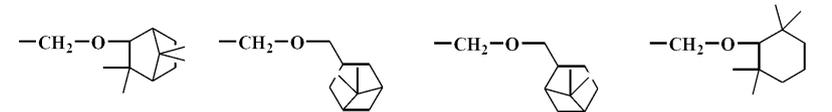


(AL-11)-67

(AL-11)-68

(AL-11)-69

(AL-11)-70

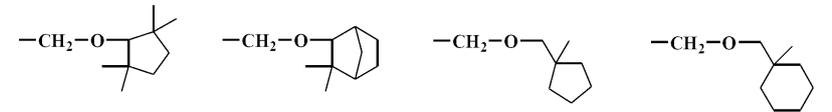


(AL-11)-71

(AL-11)-72

(AL-11)-73

(AL-11)-74

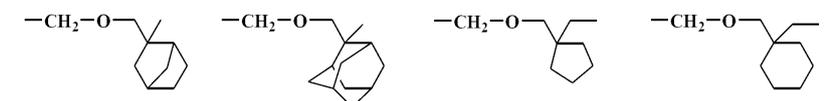


(AL-11)-75

(AL-11)-76

(AL-11)-77

(AL-11)-78



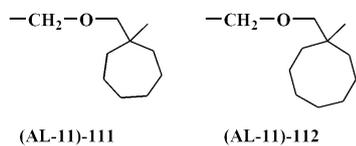
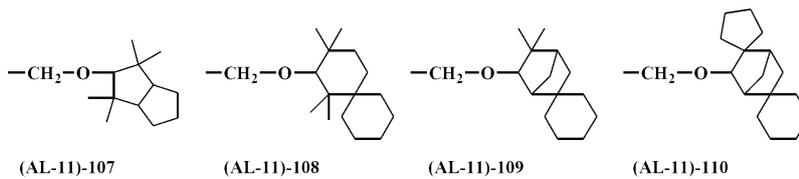
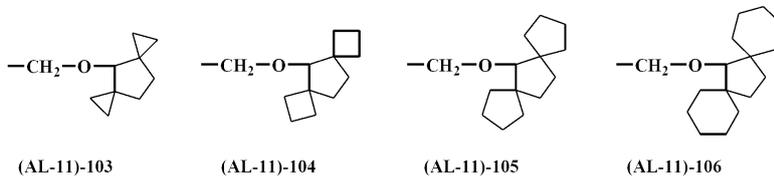
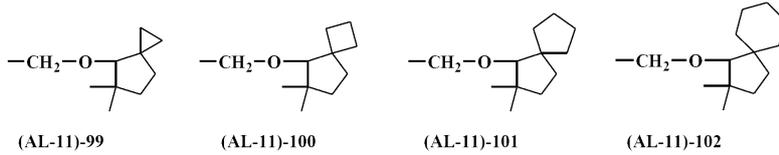
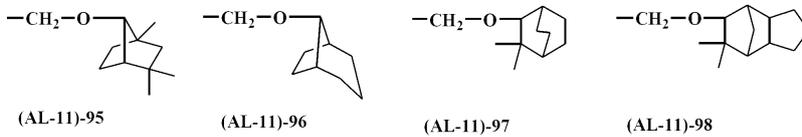
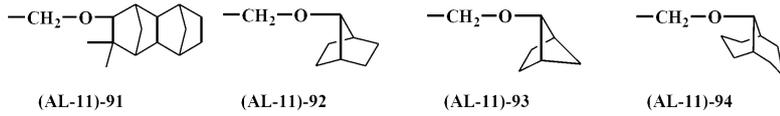
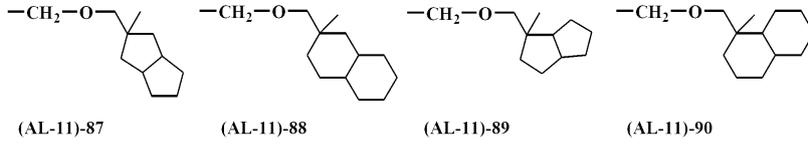
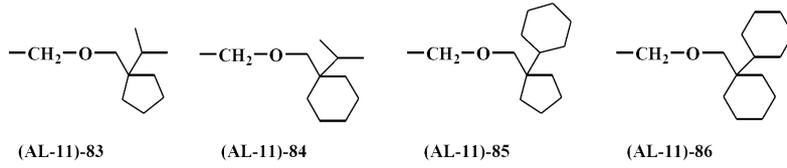
(AL-11)-79

(AL-11)-80

(AL-11)-81

(AL-11)-82

[0072]

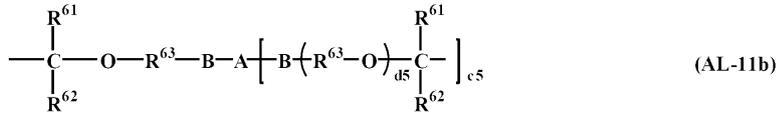
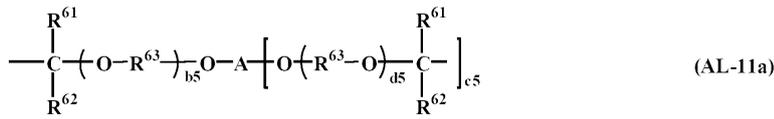


[0073]

[0074]

[0075]

또한, 산불안정기로서 하기 화학식 (AL-11a) 또는 (AL-11b)로 표시되는 기를 들 수 있고, 상기 산불안정기에 의해 베이스 수지가 분자 간 또는 분자 내 가교되어 있을 수도 있다.



[0076]

[0077]

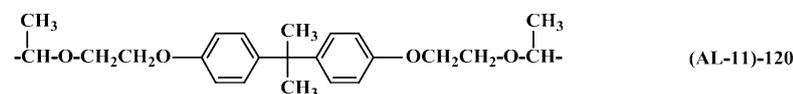
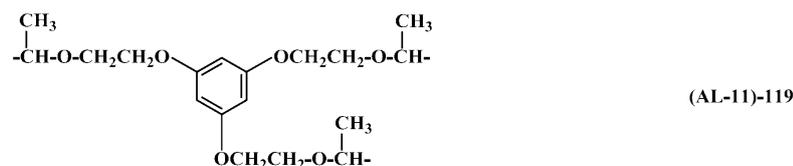
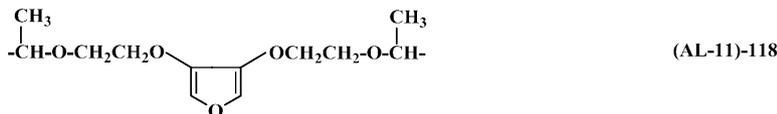
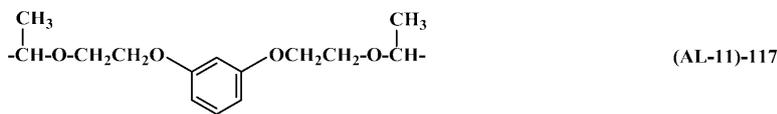
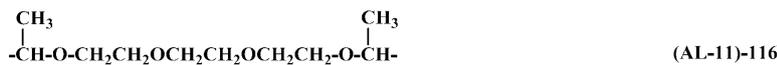
상기 화학식 중, R⁶¹, R⁶²는 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. 또는, R⁶¹과 R⁶²는 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있고, 환을 형성하는 경우에는 R⁶¹, R⁶²는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌기를 나타내고, R⁶³은 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기, b5, d5는 0 또는 1 내지 10의 정수, 바람직하게는 0 또는 1 내지 5의 정수, c5는 1 내지 7의 정수이다. A는 (c5+1)가의 탄소수 1 내지 50의 지방족 또는 지환식 포화 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 또는 헤테로환기를 나타내며, 이들 기는 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자를 개재할 수도 있거나, 또는 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 수산기, 카르복실기, 카르보닐기 또는 불소 원자에 의해 치환될 수도 있다. B는 -CO-O-, -NHCO-O- 또는 -NHCONH-를 나타낸다.

[0078]

이 경우, 바람직하게는 A는 2 내지 4가의 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기, 알칸트리일기, 알칸테트라일기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이며, 이들 기는 산소, 황, 질소 등의 헤테로 원자를 개재하고 있을 수도 있고, 또한 그 탄소 원자에 결합하는 수소 원자의 일부가 수산기, 카르복실기, 아실기 또는 할로젠 원자에 의해 치환될 수도 있다. 또한, c5는 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다.

[0079]

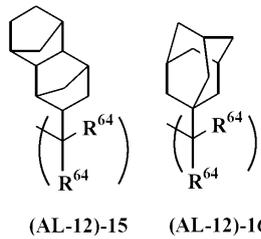
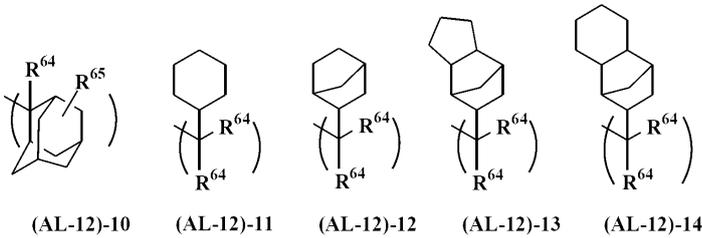
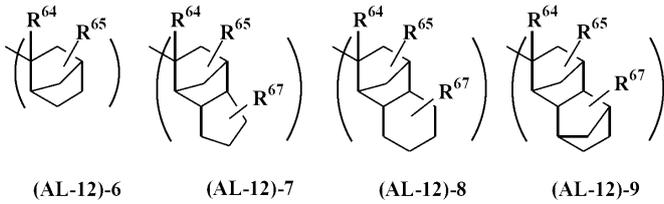
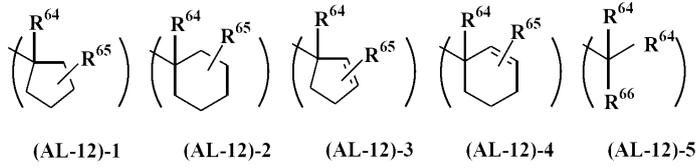
화학식 (AL-11a), (AL-11b)로 표시되는 가교형 아세탈기로서, 구체적으로는 하기 화학식 (AL-11)-113 내지 (AL-11)-120에 나타내는 것을 들 수 있다.



[0080]

[0081]

다음에, 상기 화학식 (AL-12)에 나타나는 3급 알킬기로서는 tert-부틸기, 트리에틸카르빌기, 1-에틸노르보닐기, 1-메틸시클로헥실기, 1-에틸시클로펜틸기, tert-아밀기 등, 또는 하기 화학식 (AL-12)-1 내지 (AL-12)-16으로 표시되는 기를 들 수 있다.



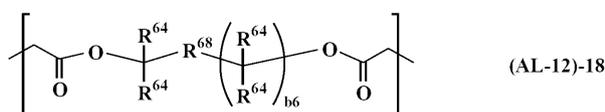
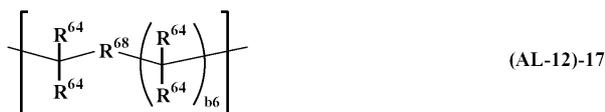
[0082]

[0083]

상기 식 중 R⁶⁴는 동일 또는 이종의 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 20의 아랄킬기를 나타내고, R⁶⁴끼리가 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 4 내지 16의 환, 특히 지환을 형성할 수도 있다. R⁶⁵, R⁶⁷은 수소 원자, 또는 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기를 나타낸다. R⁶⁶은 탄소수 6 내지 20의 아릴기 또는 탄소수 7 내지 20의 아랄킬기를 나타낸다.

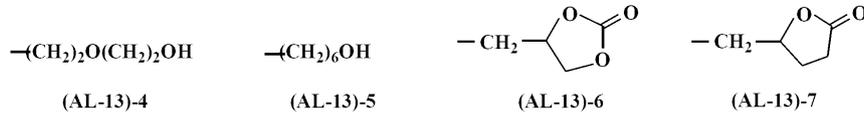
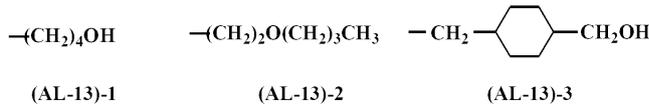
[0084]

또한, 산불안정기로서 하기 화학식 (AL-12)-17, (AL-12)-18에 나타내는 기를 들 수 있고, 2가 이상의 알킬렌기 또는 아릴렌기인 R⁶⁸을 포함하는 상기 산불안정기에 의해 베이스 수지가 분자 내 또는 분자 간 가교되어 있을 수도 있다. 화학식 (AL-12)-17, (AL-12)-18의 R⁶⁴는 전술과 바와 마찬가지로, R⁶⁸은 탄소수 1 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기, 또는 아릴렌기를 나타내고, 산소 원자나 황 원자, 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함할 수도 있다. b₆은 1 내지 3의 정수이다.



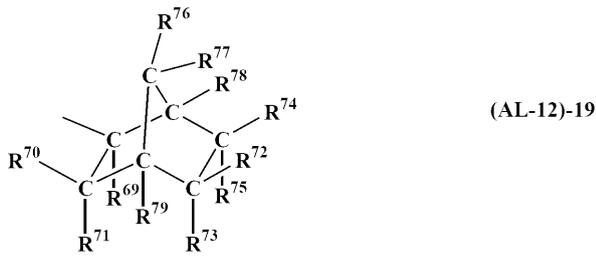
[0085]

[0086] 또한, 전술한 R⁶⁴, R⁶⁵, R⁶⁶, R⁶⁷은 산소, 질소, 황 등의 헤테로 원자를 가질 수도 있고, 구체적으로는 하기 화학식 (AL-13)-1 내지 (AL-13)-7에 나타낼 수 있다.



[0087]

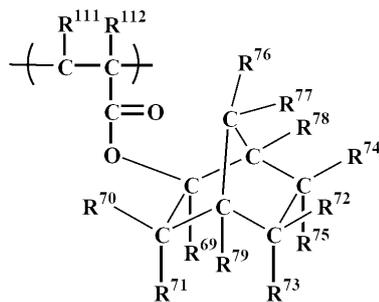
[0088] 카르복실기의 산불안정기로서는 하기 화학식 (AL-12)-19에 나타나는 엑소체 구조를 갖는 것이 바람직하다.



[0089]

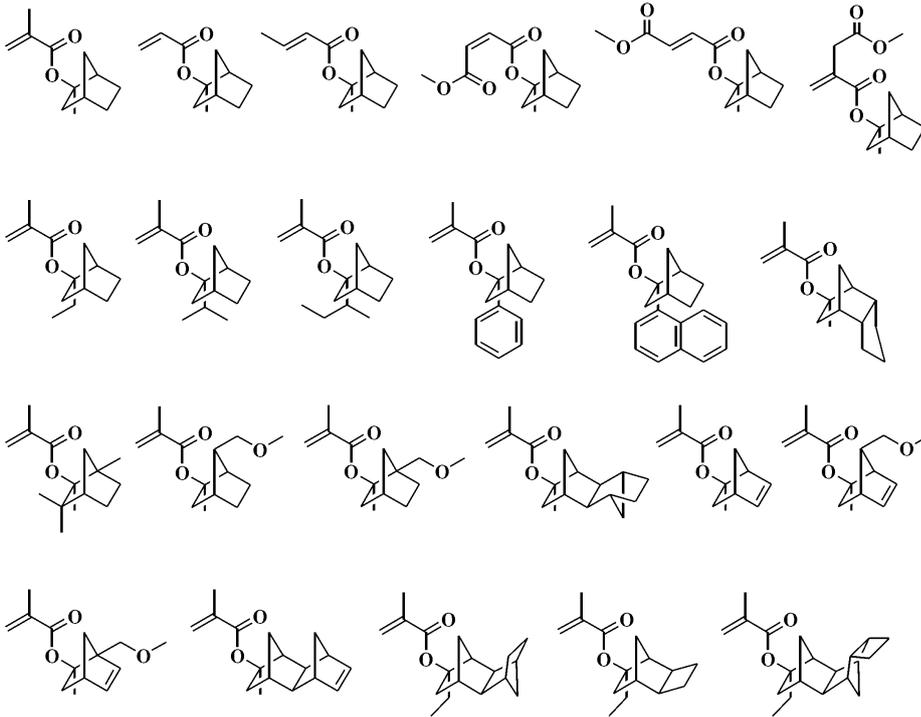
[0090] (식 중, R⁶⁹는 탄소수 1 내지 8의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환될 수도 있는 아릴기를 나타내고, R⁷⁰ 내지 R⁷⁵ 및 R⁷⁸, R⁷⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 알킬기 등의 1가 탄화수소기를 나타내고, R⁷⁶, R⁷⁷은 수소 원자를 나타내거나, 또는 R⁷⁰과 R⁷¹, R⁷²와 R⁷⁴, R⁷²와 R⁷⁵, R⁷³과 R⁷⁵, R⁷³과 R⁷⁹, R⁷⁴와 R⁷⁸, R⁷⁶과 R⁷⁷, 또는 R⁷⁷과 R⁷⁸은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 환(특히 지환)을 형성할 수도 있고, 이 경우에는 환의 형성에 관여하는 것은 탄소수 1 내지 15의 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 알킬렌기 등의 2가 탄화수소기를 나타낸다. 또한 R⁷⁰과 R⁷⁹, R⁷⁶과 R⁷⁹ 또는 R⁷²와 R⁷⁴는 인접하는 탄소에 결합하는 것끼리에서 아무것도 통하지 않고 결합하고, 이중 결합을 형성할 수도 있다. 또한, 본 식에 의해 거울상체도 나타냄)

[0091] 여기서, 화학식 (AL-12)-19에 나타내는 엑소체 구조를 갖는 하기 반복 단위



[0092]

[0093] 를 얻기 위한 에스테르체의 단량체로서는 일본 특허 공개 제2000-327633호 공보에 나타나 있다. 구체적으로는 하기에 나타내는 것을 들 수 있는데, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, R¹¹¹, R¹¹²는 서로 독립적으로 수소 원자, 메틸기, -COOCH₃, -CH₂COOCH₃ 등을 나타낸다.



[0094]

[0095]

또한, 상기 화학식 (AL-12)의 산불안정기로서는 하기 화학식 (AL-12)-20에 나타내는 푸란디일기, 테트라히드로 푸란디일기 또는 옥사노르보르난디일기를 갖는 산불안정기를 들 수 있다.



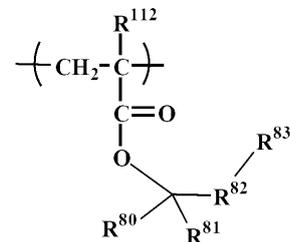
[0096]

[0097]

(식 중, R⁸⁰, R⁸¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기를 나타내거나, 또는 R⁸⁰, R⁸¹은 서로 결합하여 이들이 결합하는 탄소 원자와 함께 탄소수 3 내지 20의 지방족 탄화수소환을 형성할 수도 있고, R⁸²는 푸란디일기, 테트라히드로푸란디일기 또는 옥사노르보르난디일기로부터 선택되는 2가의 기를 나타내고, R⁸³은 수소 원자 또는 헤테로 원자를 포함할 수도 있는 탄소수 1 내지 10의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기 등의 1가 탄화수소기를 나타냄)

[0098]

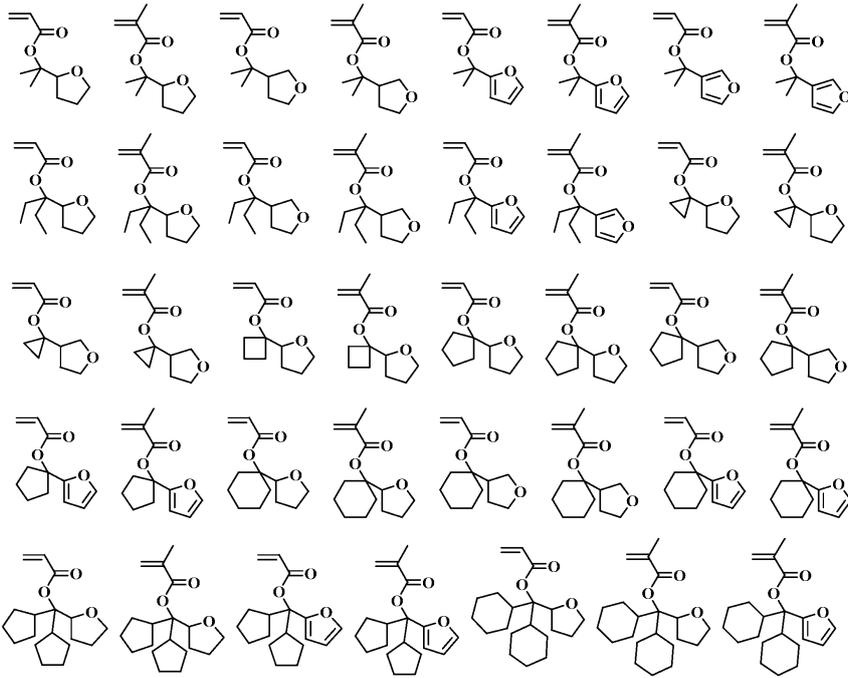
하기 푸란디일기, 테트라히드로푸란디일기 또는 옥사노르보르난디일기를 갖는 산불안정기로 치환된 반복 단위



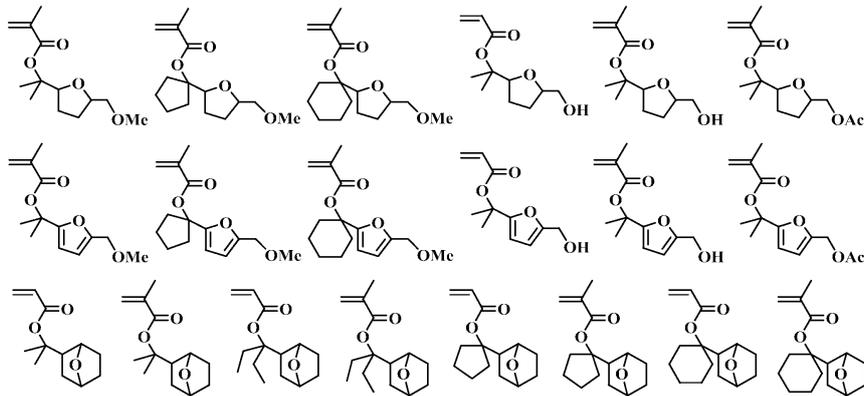
[0099]

[0100]

을 얻기 위한 단량체로서는 하기에 예시된다. 또한, R¹¹²는 상기와 같다. 또한, 하기 화학식 중 Me는 메틸기, Ac는 아세틸기를 나타낸다.

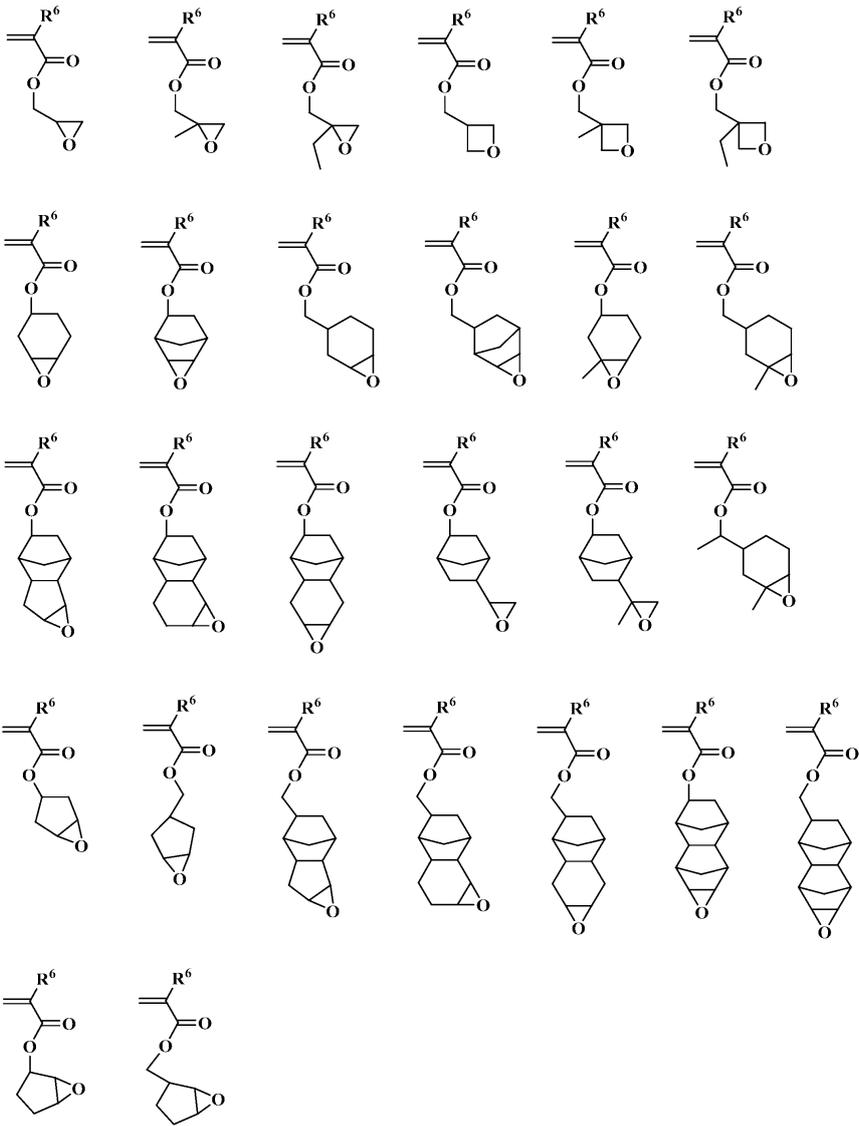


[0101]

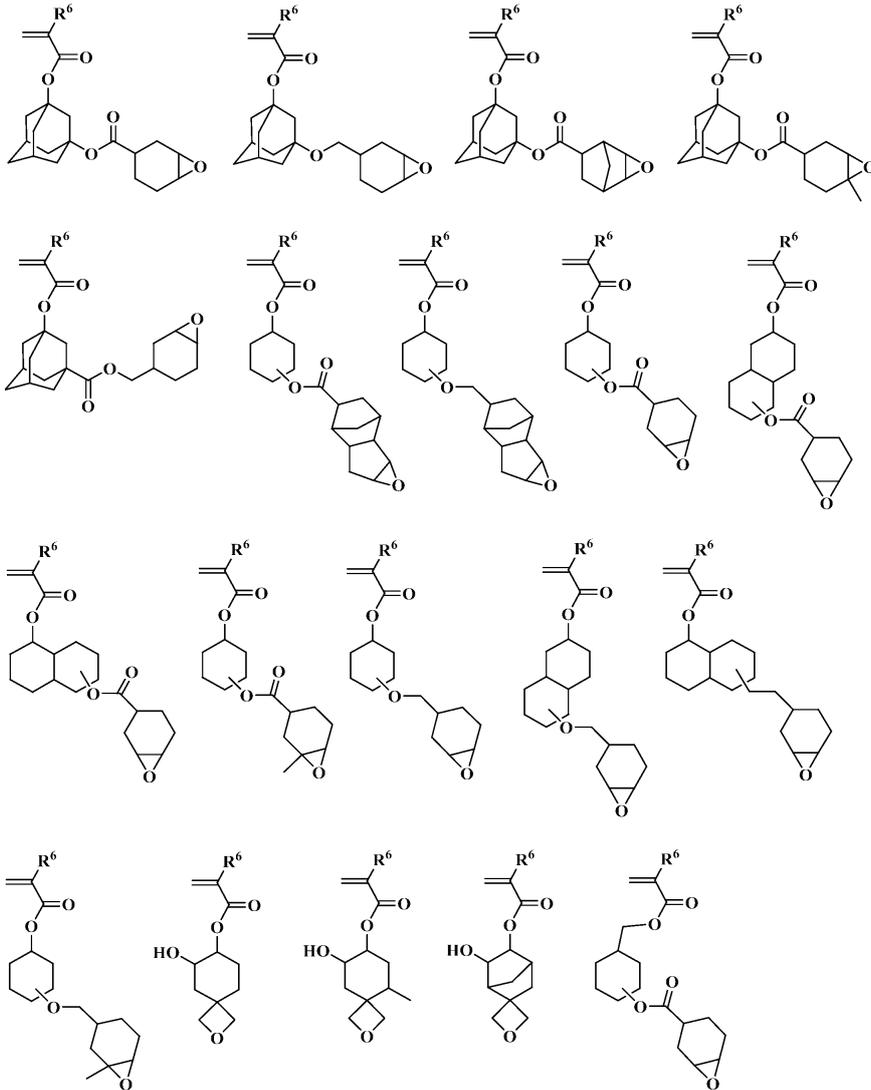


[0102]

[0103] 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위 b를 얻기 위한 단량체는 구체적으로는 하기에 들 수 있다. 여기서, R⁶은 전술한 바와 같다.



[0104]

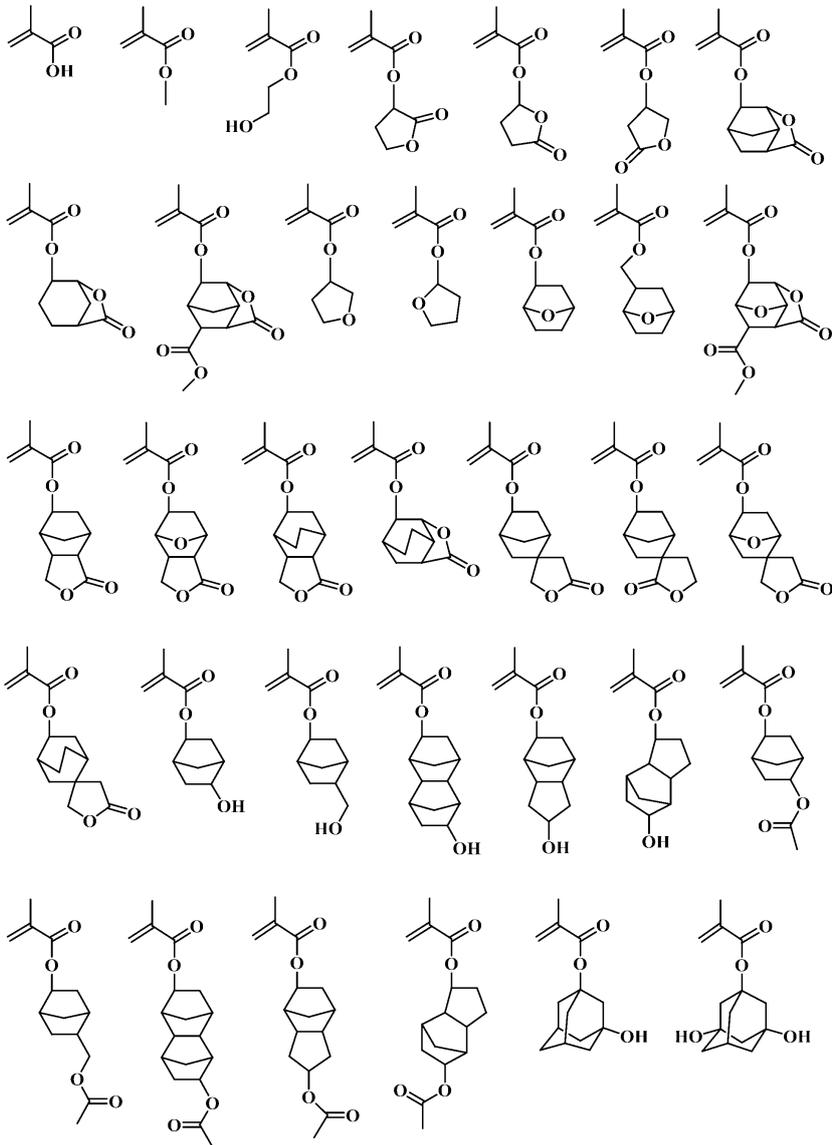


[0105]

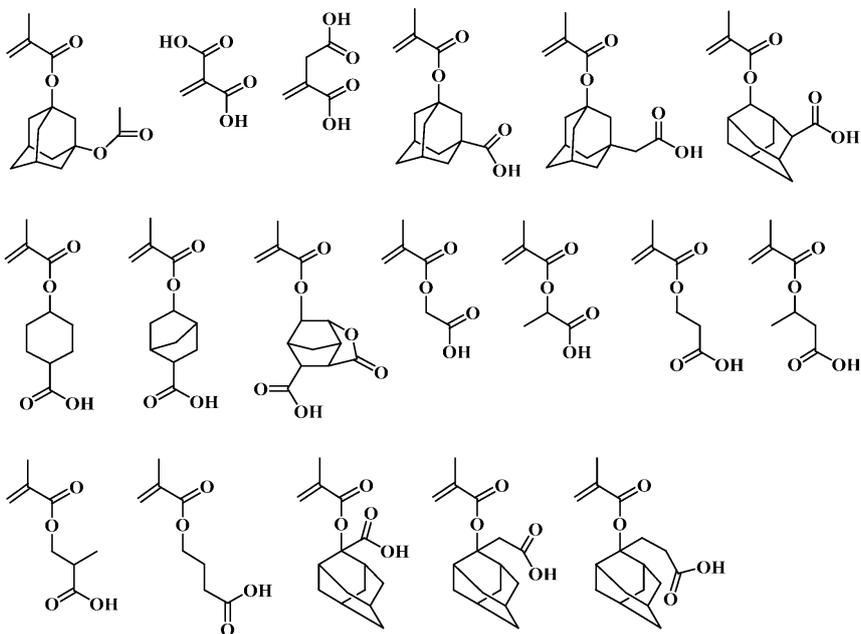
[0106]

본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스가 되는 고분자 화합물은, 화학식 (1)로 표시되는 산불안정기로 치환된 카르복실기 및/또는 히드록시기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 갖는 것을 필수로 하는데, 나아가서는 히드록시기, 시아노기, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기, 락톤환, 카르복실기, 카르복실산 무수물기 등의 밀착성기를 갖는 단량체에 유래하는 반복 단위 c를 공중합시킬 수도 있다.

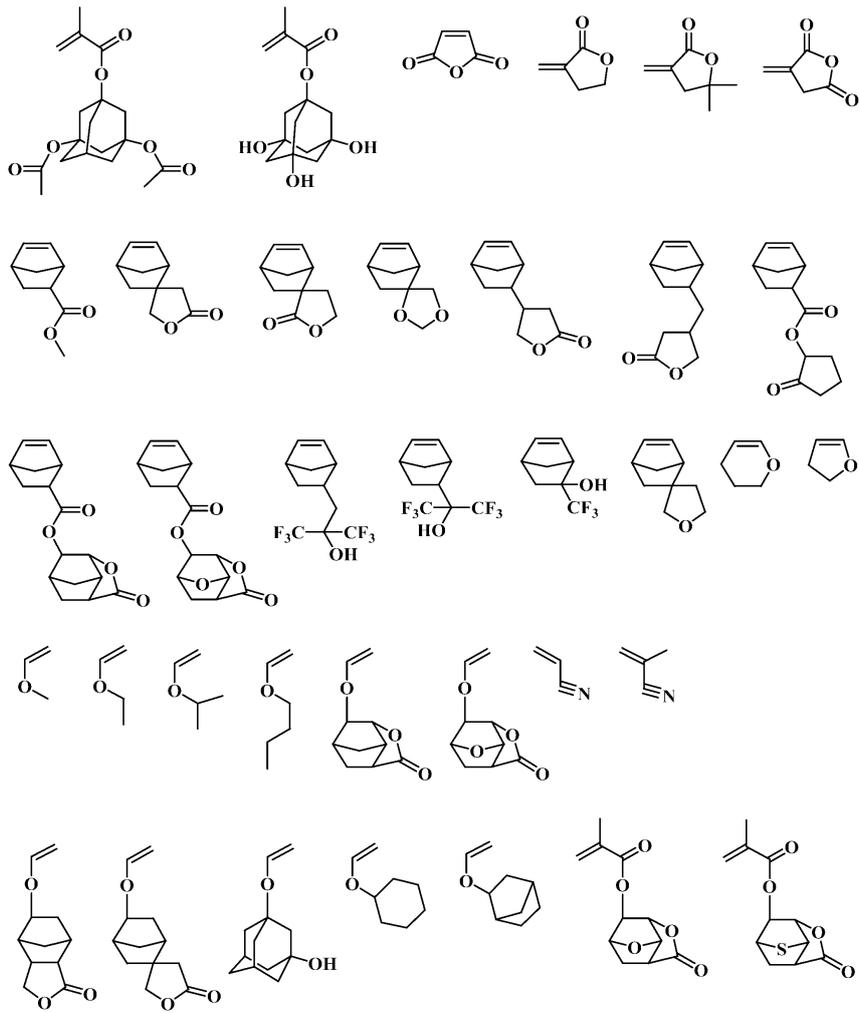
[0107] 반복 단위 c를 얻기 위한 단량체로서는 구체적으로는 하기에 들 수 있다.



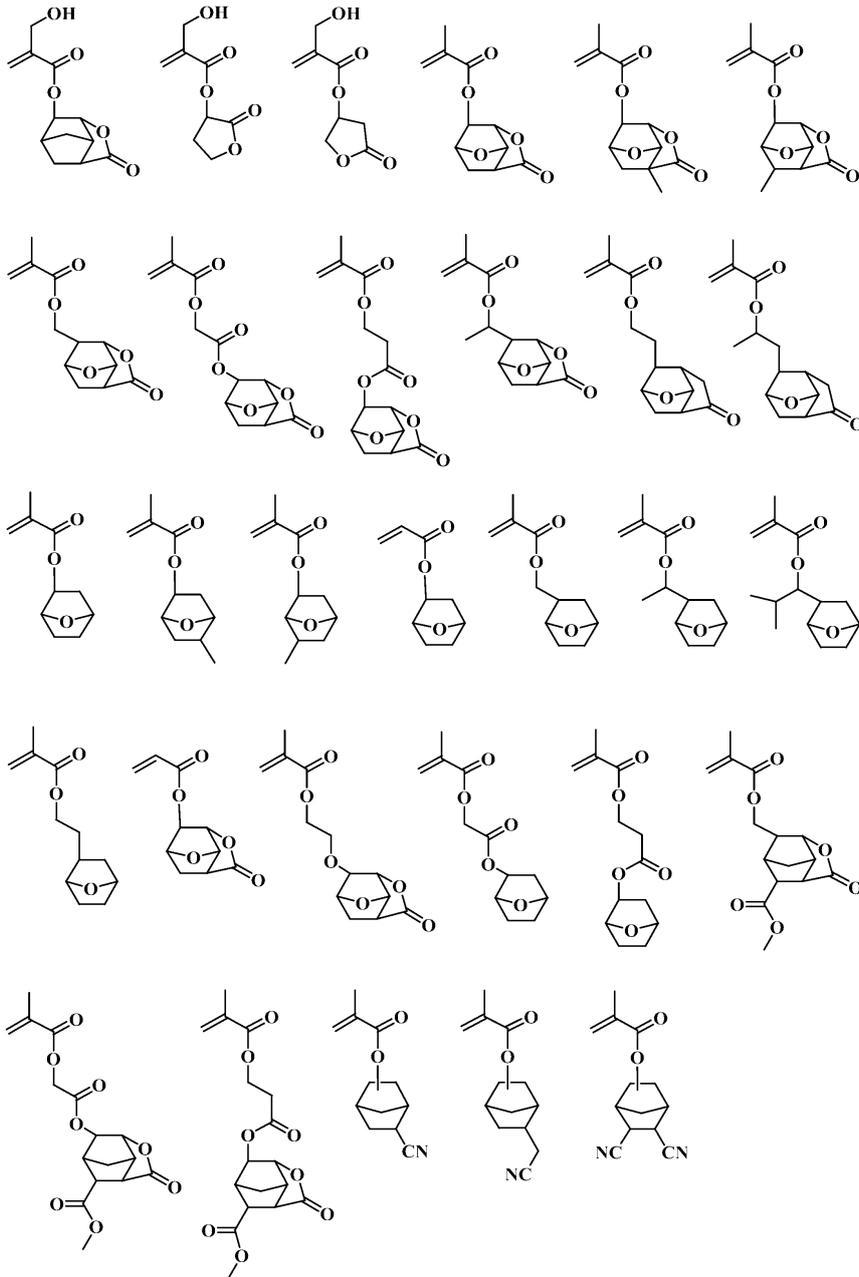
[0108]



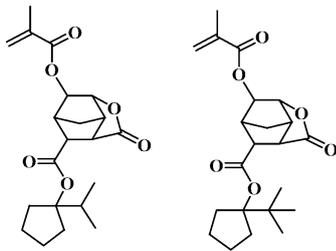
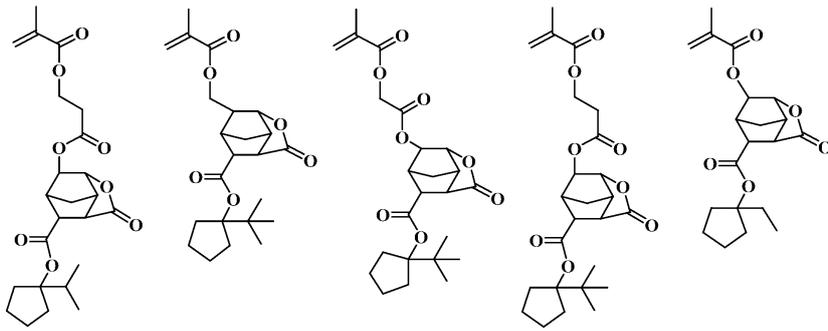
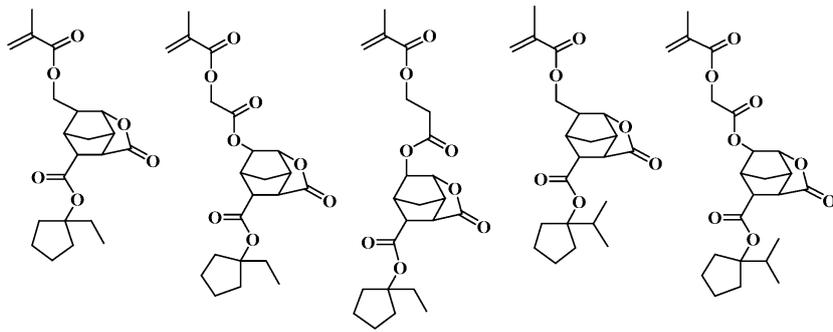
[0109]



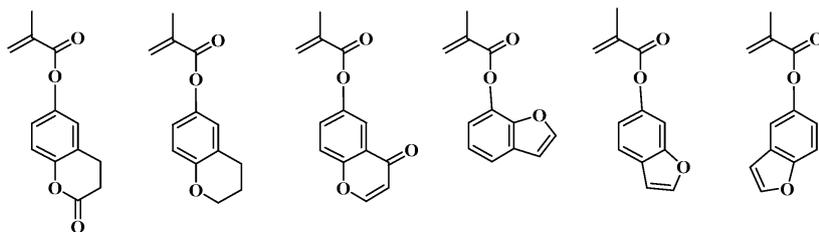
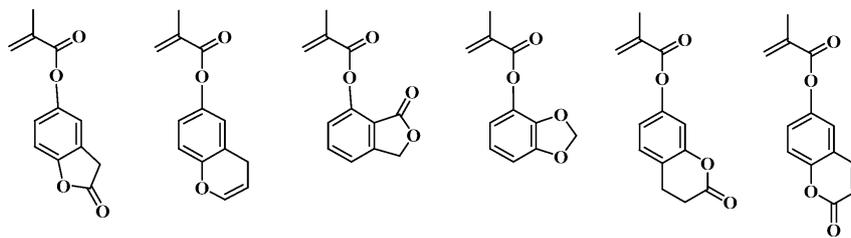
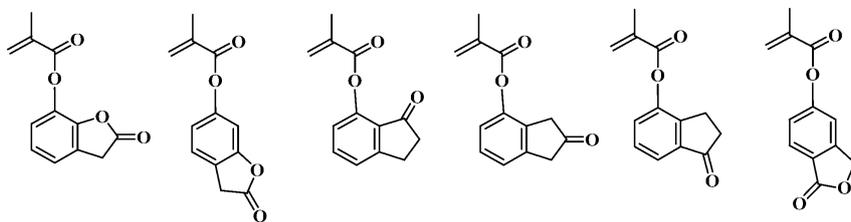
[0110]



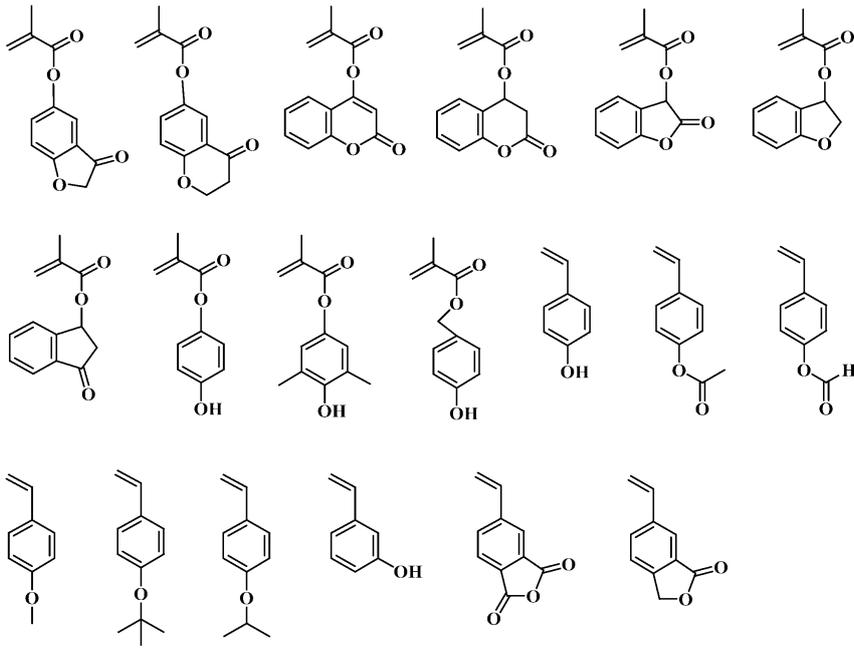
[0111]



[0112]

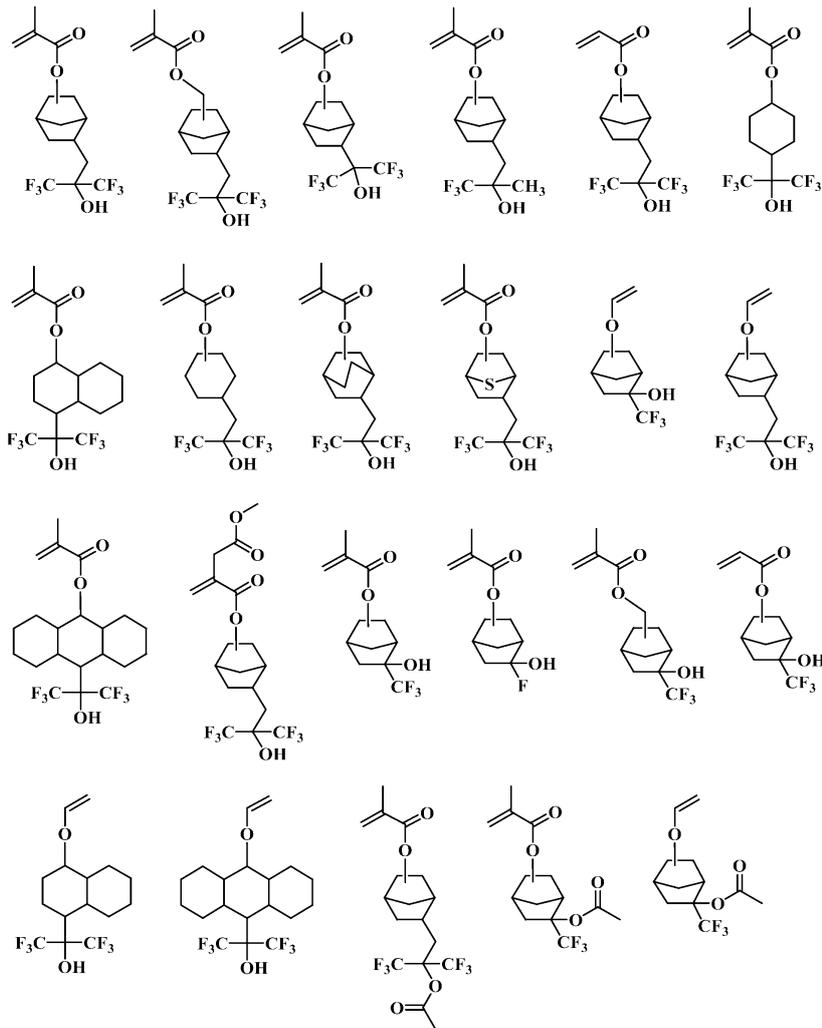


[0113]



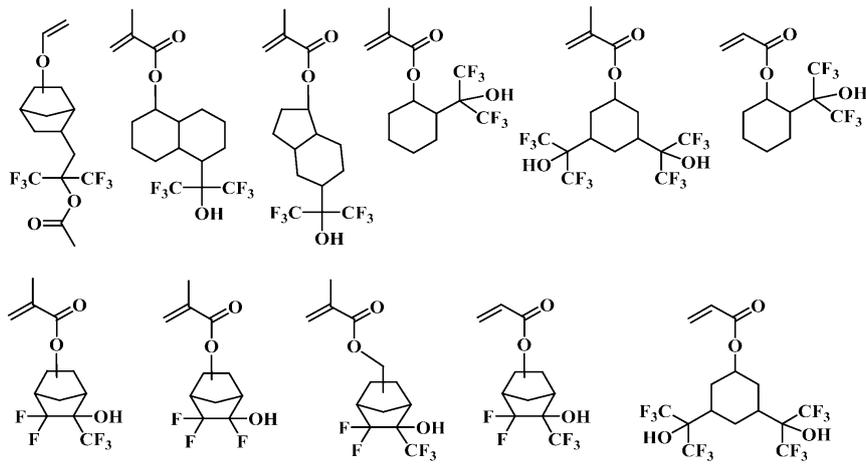
[0114]

화학식 40



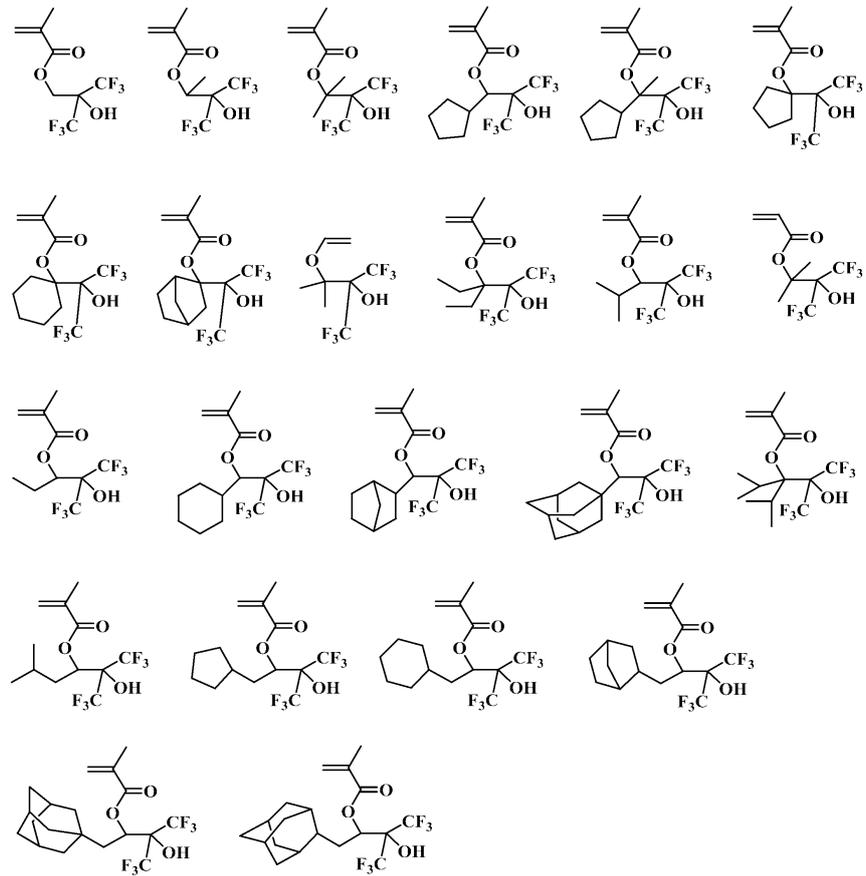
[0115]

화학식 41



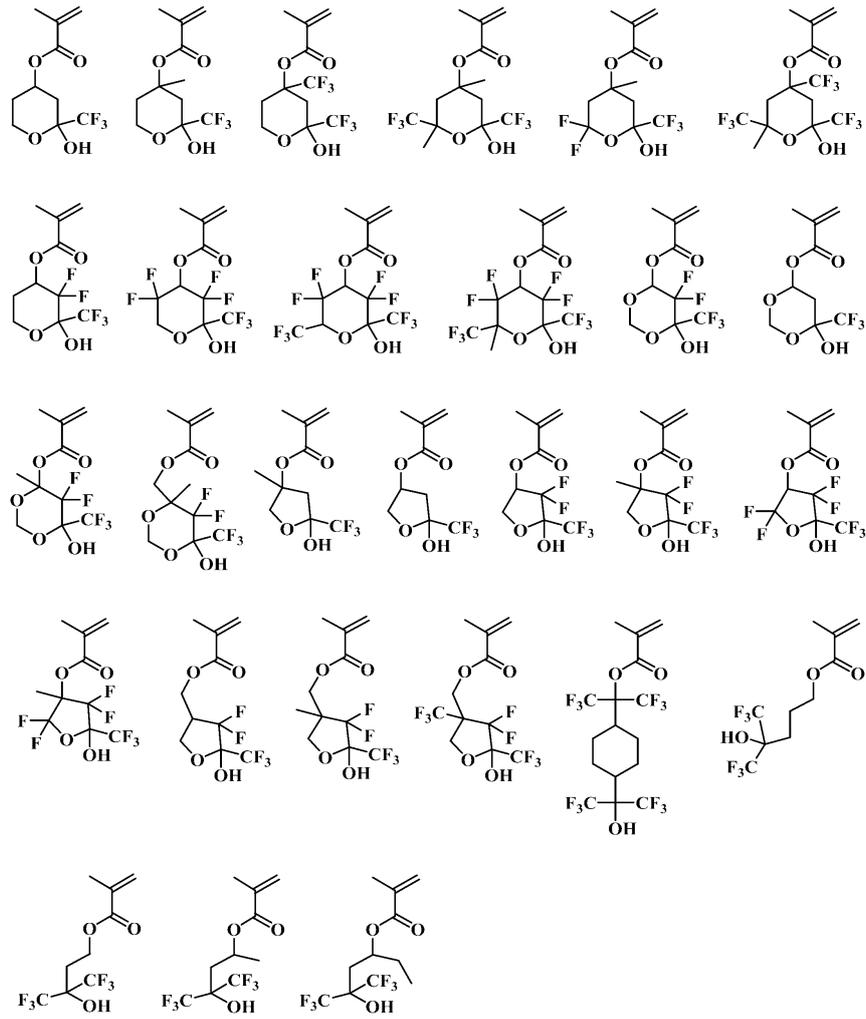
[0116]

화학식 42

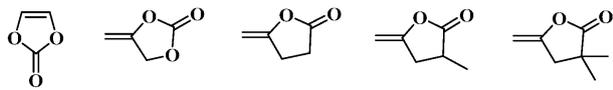
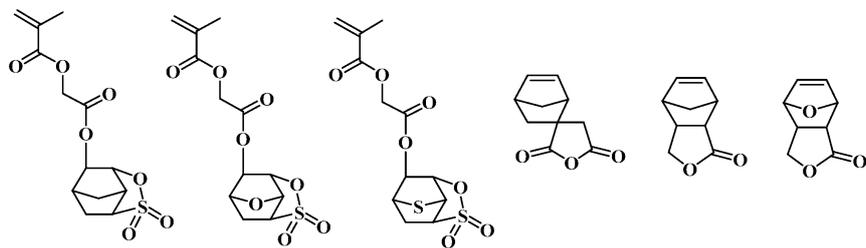
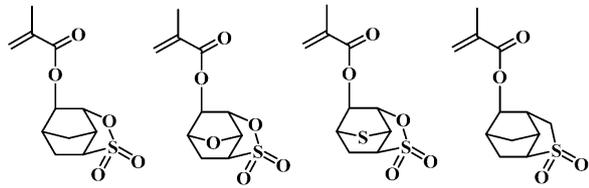
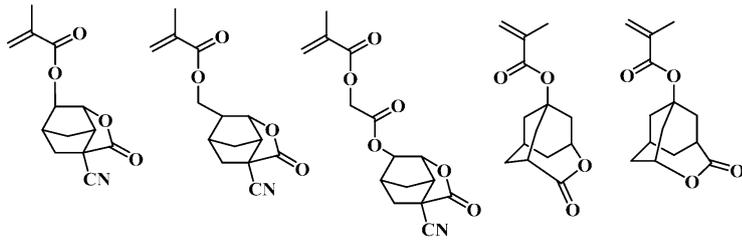


[0117]

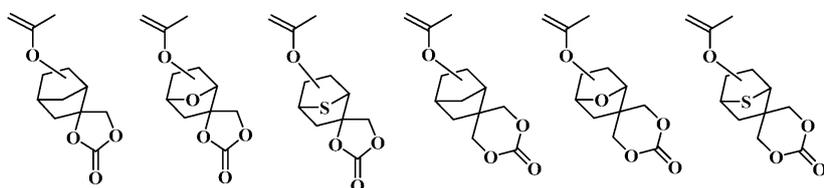
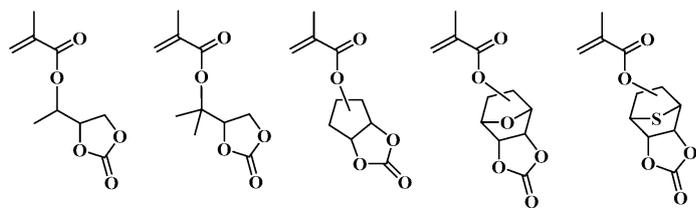
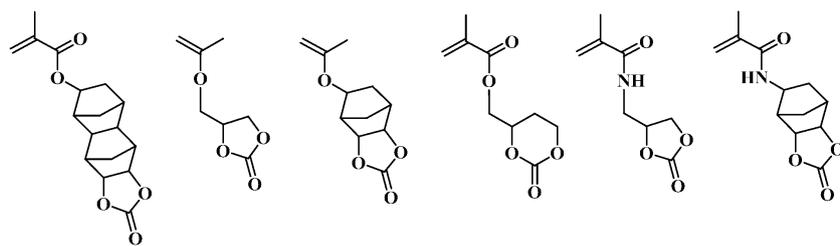
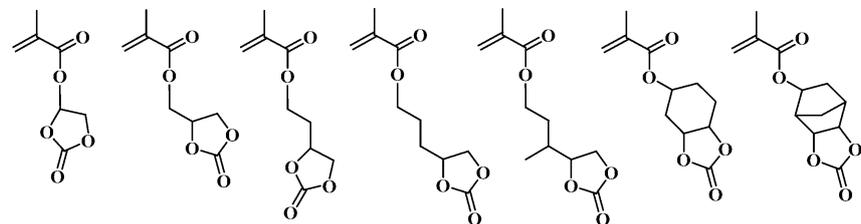
화학식 43



[0118]

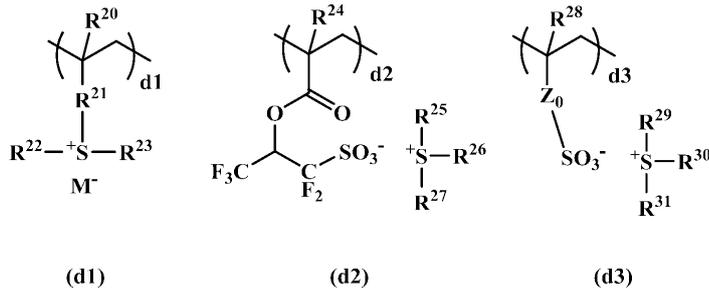


[0119]



[0120]

[0121] 또한, 하기 화학식으로 표시되는 술포늄염 d1 내지 d3 중 어느 하나를 공중합할 수도 있다.



[0122]

[0123] (식 중, R^{20} , R^{24} , R^{28} 은 수소 원자 또는 메틸기, R^{21} 은 단결합, 페닐렌기, $-\text{O}-\text{R}^{33}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{R}^{33}-$ 이고, Y는 산소 원자 또는 NH, R^{33} 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이며, 카르보닐기($-\text{CO}-$), 에스테르기($-\text{COO}-$), 에테르기($-\text{O}-$) 또는 히드록시기를 포함할 수도 있고, R^{22} , R^{23} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{29} , R^{30} , R^{31} 은 동일 또는 이종의 탄소수 1 내지 12의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬기이며, 카르보닐기, 에스테르기 또는 에테르기를 포함할 수도 있거나, 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아랄킬기 또는 티오 페닐기를 나타내고, Z_0 은 단결합, 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 불소화된 페닐렌기, $-\text{O}-\text{R}^{32}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}_1-\text{R}^{32}-$ 이고, Z_1 은 산소 원자 또는 NH, R^{32} 은 탄소수 1 내지 6의 직쇄상, 분지상 또는 환상의 알킬렌기, 알케닐렌기 또는 페닐렌기이며, 카르보닐기, 에스테르기, 에테르기 또는 히드록시기를 포함할 수도 있고, M^- 는 비친핵성 대향 이온을 나타내고, $0 \leq d1 \leq 0.3$, $0 \leq d2 \leq 0.3$, $0 \leq d3 \leq 0.3$, $0 \leq d1+d2+d3 \leq 0.3$ 의 범위 임)

[0124] 상기 반복 단위 a1, a2, a3, b, c, d1, d2, d3에 있어서, 반복 단위의 비율은 $0 \leq a1 < 1.0$, $0 \leq a2 < 1.0$, $0 \leq a3 < 1.0$, $0 < a1+a2+a3 < 1.0$ 이고, $0 < b < 1.0$ 이고, $a1+a2+a3=a$ 로 하면, $0 < a+b \leq 1$ 이다. 또한, $0 \leq c < 1.0$, $0 \leq d1 \leq 0.3$, $0 \leq d2 \leq 0.3$, $0 \leq d3 \leq 0.3$ 이고, $d1+d2+d3=d$ 로 하면, $0 \leq d \leq 0.3$ 이다. 바람직하게는 $0 \leq a1 \leq 0.8$, $0 \leq a2 \leq 0.8$, $0 \leq a3 \leq 0.8$, $0 < a \leq 0.8$, $0 < b \leq 0.9$, $0 < a+b < 1.0$, $0 < c < 1.0$, $0 \leq d1 \leq 0.2$, $0 \leq d2 \leq 0.2$, $0 \leq d3 \leq 0.2$, $0 \leq d \leq 2$, 더욱 바람직하게는 $0 \leq a1 \leq 0.7$, $0 \leq a2 \leq 0.7$, $0 \leq a3 \leq 0.7$, $0.1 \leq a \leq 0.7$, $0.05 \leq b \leq 0.8$, $0.15 \leq a+b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.85$, $0 \leq d1 \leq 0.15$, $0 \leq d2 \leq 0.15$, $0 \leq d3 \leq 0.15$, $0 \leq d \leq 0.15$ 의 범위이다.

[0125] 여기서, 예를 들면 $a1+a2+b=1$ 이란 반복 단위 a1, a2, b를 포함하는 고분자 화합물에 있어서, 반복 단위 a1, a2, b의 합계량이 전체 반복 단위의 합계량에 대하여 100몰%인 것을 나타내고, $a1+a2+b < 1$ 이란 반복 단위 a1, a2, b의 합계량이 전체 반복 단위의 합계량에 대하여 100몰% 미만이고 a1, a2, b 이외에 다른 반복 단위 a3, c, d를 갖고 있는 것을 나타낸다.

[0126] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스 수지가 되는 고분자 화합물은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(용제: 테트라히드로푸란)이 1,000 내지 500,000, 특히 2,000 내지 30,000인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 지나치게 작으면 유기 용제 현상시에 막 감소를 일으키기 쉬워지거나, 지나치게 크면 유기 용제에의 용해성이 저하되고, 패턴 형성 후에 헤밍 현상이 발생하기 쉬워질 가능성이 있다.

[0127] 또한, 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물의 베이스 수지가 되는 고분자 화합물에 있어서는, 분자량 분포(M_w/M_n)가 넓은 경우에는 저분자량이나 고분자량의 중합체가 존재하기 때문에 노광 후, 패턴 상에 이물질이 보이거나 패턴의 형상이 악화하거나 할 우려가 있다. 그 때문에, 패턴 물이 미세화함에 따라 이러한 분자량, 분자량 분포의 영향이 커지기 쉽다는 점에서, 미세한 패턴 치수에 적절하게 이용되는 레지스트 조성물을 얻기 위해서는, 사용하는 다성분 공중합체의 분자량 분포는 1.0 내지 2.0, 특히 1.0 내지 1.5로 협분산인 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 조성 비율이나 분자량 분포나 분자량이 상이한 2개 이상의 중합체를 블렌드하거나, 산불안정기로 치환된 카르복실기를 포함하지 않는 중합체 또는 산불안정기로 치환된 히드록시기로 치환된 반복 단위를 갖는 중합체와 블렌드하는 것도 가능하다.

[0129] 이들 고분자 화합물을 합성하기 위해서는, 하나의 방법으로서 반복 단위 a1, a2, a3, b, c, d1, d2, d3을 얻

기 위한 불포화 결합을 갖는 단량체를 유기 용제 중 라디칼 개시제를 첨가하여 가열 중합을 행하는 방법이 있고, 이에 의해 고분자 화합물을 얻을 수 있다. 중합시에 사용하는 유기 용제로서는 톨루엔, 벤젠, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 디옥산 등을 예시할 수 있다. 중합 개시제로서는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 디메틸2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 벤조일퍼옥시드, 라우로일퍼옥시드 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 50 내지 80°C에 가열하여 중합할 수 있다. 반응 시간으로는 2 내지 100시간, 바람직하게는 5 내지 20시간이다. 산불안정기는 단량체에 도입된 것을 그대로 이용할 수도 있고, 중합 후 보호화 또는 부분 보호화할 수도 있다.

[0130] 또한, 알칼리 현상에 의해 노광부가 용해하는 종래형의 (메트)아크릴레이트 중합체, 폴리노보넨, 시클로올레핀 무수말레산, ROMP 등을 블렌드하는 것도 가능하고, 알칼리 현상에 의해 노광부는 용해하지 않지만, 유기 용제 현상으로 네거티브 패턴을 형성할 수 있는 히드록시기가 산불안정기로 치환된 (메트)아크릴레이트 중합체를 블렌드할 수도 있다.

[0131] 상기 포지티브형 레지스트 조성물은 전술한 바와 같이 기판 상에 도포하여 레지스트막을 형성하고, 가열 처리 후에 고에너지선을 이 레지스트막의 소용 부분에 조사, 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제의 현상액을 이용하여 상기 레지스트막의 미노광 부분을 용해, 노광 부분이 막으로서 남고, 홀이나 트렌치 등의 네거티브 톤의 레지스트 패턴을 형성한다.

[0132] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물은 유기 용제, 고에너지선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(산발생제), 필요에 따라 용해 제어제, 염기성 화합물, 계면활성제, 그 밖의 성분을 함유할 수 있다.

[0133] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물은, 특히 화학 증폭 포지티브형 레지스트 조성물로서 기능시키기 위해서 산발생제를 포함할 수도 있고, 예를 들면 활성 광선 또는 방사선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(광산발생제)을 함유할 수도 있다. 이 경우, 광산발생제의 배합량은 베이스 수치 100 질량부에 대하여 0.5 내지 30 질량부, 특히 1 내지 20 질량부로 하는 것이 바람직하다. 광산발생제의 성분으로서는 고에너지선 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이라면 어느 것이어도 상관없다. 적합한 광산발생제로서는 술포늄염, 요오도늄염, 술포닐디아조메탄, N-술포닐옥시이미드, 옥심-O-술포네이트형 산발생제 등이 있다. 이러한 산발생제로서는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보에 단락 [0122] 내지 [0142]에 기재된 것을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 베이스 중합체로서 산발생제의 반복 단위 d1, d2, d3을 공중합하고 있는 경우에는 첨가형 산발생제는 반드시 필수적인 것은 아니다.

[0134] 본 발명의 패턴 형성 방법에 이용되는 레지스트 조성물은 유기 용제, 염기성 화합물, 용해 제어제, 계면활성제, 아세틸렌 알코올류 중 어느 하나 이상을 더 함유할 수 있다.

[0135] 유기 용제의 구체예로서는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0144] 내지 [0145]에 기재된 시클로헥사논, 메틸-2-n-아밀케톤 등의 케톤류, 3-메톡시부탄올, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올 등의 알코올류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 락트산에틸, 피루브산에틸, 아세트산부틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 아세트산tert-부틸, 프로피온산 tert-부틸, 프로필렌글리콜모노tert-부틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, γ -부티로락톤 등의 락톤류 및 그의 혼합 용제를 들 수 있다. 아세탈계 산불안정기를 이용하는 경우에는 아세탈의 탈보호 반응을 가속시키기 위해서 고비점의 알코올계 용제, 구체적으로는 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 글리세린, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올 등을 첨가할 수도 있다. 염기성 화합물로서는 단락 [0146] 내지 [0164]에 기재된 1급, 2급, 3급의 아민 화합물, 특히는 히드록시기, 에테르기, 에스테르기, 락톤환, 시아노기, 술포산에스테르기를 갖는 아민 화합물 또는 일본 특허 제3790649호 공보에 기재된 카르바메이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0136] 본 발명에 있어서는 산발생제가 α 위치가 불소로 치환된 술포산, 이미드산, 또는 메티드산이 발생하는 산발생제와, α 위치가 불소로 치환되어 있지 않은 술포산 또는 불소로 치환 또는 비치환된 카르복실산의 술포네이트의 양쪽을 함유하는 것이 바람직하다.

[0137] 일본 특허 공개 제2008-158339호 공보에 기재되어 있는 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술포산 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염을 쉐커로서 이용할 수도 있다. α 위치가 불소화된 술포산, 이미드산, 메티드산은 카르복실산에스테르의 산불안정기를 탈보호시키기 위해서 필요한데, α 위치가 불소화되어 있지 않은 오늄염과의 염 교환에 의해 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술포산 및 카르복실산이 방출된다. α 위치

가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산은 탈보호 반응을 일으키지 않기 때문에 켄처로서 기능한다. 특히 α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염은 광분해성이 있기 때문에, 광강도가 강한 부분의 켄치능이 저하됨과 동시에 α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산의 농도가 증가한다. 이에 의해 노광 부분의 콘트라스트가 향상된다. 유기 용체에 의한 네거티브 톤의 형성에 있어서, 노광부의 콘트라스트가 향상되면, 네거티브 패턴의 직사각형성이 향상된다. α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염은 α 위치가 불소화된 술폰산, 이미드산, 메티드산의 확산을 억제하는 효과가 높다. 이는 교환 후의 오늄염의 분자량이 크기 때문에 움직이기 어려워지는 것에 기인한다. 네거티브 현상으로 홀 패턴을 형성하는 경우에는 산의 발생 영역이 매우 많기 때문에, 노광 부분으로부터 미노광 부분으로 확산해 가는 산의 제어가 매우 중요하다. 그 때문에, α 위치가 불소화되어 있지 않은 술폰산 및 카르복실산의 술포늄염, 요오도늄염, 암모늄염 등의 오늄염이나, 산에 의해 아민 화합물이 발생하는 카르바메이트 화합물의 첨가는 산 확산의 제어의 관점으로부터 중요하다. 계면활성제로서는 단락 [0165] 내지 [0166], 용해 제어제로서는 일본 특허 공개 제2008-122932호 공보의 단락 [0155] 내지 [0178], 아세틸렌 알코올류로서는 단락 [0179] 내지 [0182]에 기재된 것을 이용할 수 있다.

[0138] 스핀 코트 후의 레지스트 표면의 발수성을 향상시키기 위한 고분자 화합물을 첨가할 수도 있다. 이 첨가제는 톱 코트를 이용하지 않는 액침 리소그래피에 이용할 수 있다. 이러한 첨가제는 특정 구조의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖고, 일본 특허 공개 제2007-297590호 공보, 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보에 예시되어 있다. 레지스트 조성물에 첨가되는 발수성 향상제는 현상액의 유기 용체에 용해할 필요가 있다. 전술한 특정한 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 발수성 향상제는 현상액에의 용해성이 양호하다. 발수성 첨가제로서 아미노기나 아민염을 반복 단위로써 공중합한 고분자 화합물은 PEB 중의 산의 증발을 방지하여 현상 후의 홀 패턴의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 발수성 향상제의 첨가량은 레지스트 조성물의 베이스 수치 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 질량부이다.

[0139] 또한, 유기 용체의 배합량은 베이스 수치 100 질량부에 대하여 100 내지 10,000 질량부, 특히 300 내지 8,000 질량부로 하는 것이 바람직하다. 또한, 염기성 화합물의 배합량은 베이스 수치 100 질량부에 대하여 0.0001 내지 30 질량부, 특히 0.001 내지 20 질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0140] 본 발명에 관한 패턴링 방법은 도 1에 도시된다. 이 경우, 도 1(A)에 도시한 바와 같이, 본 발명에 있어서는 기관(10) 상에 형성한 피가공 기관(20)에 직접 또는 중간 개재층(30)을 통하여 포지티브형 레지스트 조성물을 기관 상에 도포하여 레지스트막(40)을 형성한다. 레지스트막의 두께로서는 10 내지 1,000 nm, 특히 20 내지 500 nm인 것이 바람직하다. 이 레지스트막은 노광 전에 가열(프리베이크)을 행하는데, 이 조건으로서 60 내지 180℃, 특히 70 내지 150℃에서 10 내지 300초간, 특히 15 내지 200초간 행하는 것이 바람직하다.

[0141] 또한, 기관(10)로서는 실리콘 기관이 일반적으로 이용된다. 피가공 기관(20)으로서 SiO₂, SiN, SiON, SiOC, p-Si, α-Si, TiN, WSi, BPSG, SOG, Cr, CrO, CrON, MoSi, 저유전막 및 그의 에칭 스톱퍼막을 들 수 있다. 중간 개재층(30)으로서 SiO₂, SiN, SiON, p-Si 등의 하드 마스크, 카본막에 의한 하층막과 규소 함유 중간막, 유기 반사 방지막 등을 들 수 있다.

[0142] 계속해서, 도 1(B)에 도시한 바와 같이 노광(50)을 행한다. 여기서, 노광은 파장 140 내지 250 nm의 고에너지선, 파장 13.5 nm의 EUV, 전자 빔(EB)을 들 수 있는데, 그 중에서도 ArF 엑시머 레이저에 의한 193 nm의 노광이 가장 바람직하게 이용된다. 노광은 대기 중이나 질소 기류 중의 드라이 분위기일 수도 있고, 수증의 액침 노광일 수도 있다. ArF 액침 리소그래피에 있어서는 액침 용제로서 순수 또는 알칸 등의 굴절률이 1 이상이고 노광 파장에 고투명인 액체가 이용된다. 액침 리소그래피에서는 프리베이크 후의 레지스트막과 투영 렌즈의 사이에 순수나 그 밖의 액체를 삽입한다. 이에 의해 NA가 1.0 이상인 렌즈 설계가 가능해지고, 보다 미세한 패턴 형성이 가능하게 된다. 액침 리소그래피는 ArF 리소그래피를 45 nm 노드까지 연명시키기 위한 중요한 기술이다. 액침 노광의 경우에는 레지스트막 상에 남은 잔여 물방울을 제거하기 위한 노광 후의 순수 린스(포스트 소크)를 행할 수도 있고, 레지스트막으로부터의 용출물을 방지하고, 막 표면의 활수성을 높이기 위해서, 프리베이크 후의 레지스트막 상에 보호막을 형성시킬 수도 있다. 액침 리소그래피에 이용되는 레지스트 보호막을 형성하는 재료로서는, 예를 들면 물에 불용이고 알칼리 현상액에 용해하는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로 하여 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8 내지 12의 에테르계 용제, 또는 이들의 혼합 용체에 용해시킨 재료가 바람직하다. 이 경우, 보호막 형성용 조성물은 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 반복 단위 등의 단량체로부터 얻어지는 것을 들 수 있다. 보호막은 유기 용제의 현상액에 용해할 필요가 있는데, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 반복 단위를 포함하는 고분자

화합물은 전술한 유기 용제 현상액에 용해한다. 특히, 일본 특허 공개 제2007-25634호 공보, 일본 특허 공개 제2008-3569호 공보에 예시된 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 보호막 재료의 유기 용제 현상액에 대한 용해성은 높다.

[0143] 보호막 형성용 조성물에 아민 화합물 또는 아민염을 배합 또는 아미노기 또는 아민염을 갖는 반복 단위를 공중합한 고분자 화합물을 이용하는 것은, 포토레지스트의 노광부로부터 발생한 산의 미노광 부분의 확산을 제어하고, 홀의 개구 불량을 방지하는 효과가 높다. 아민 화합물을 첨가한 보호막 재료로서는 일본 특허 공개 제2008-3569호 공보에 기재된 재료, 아미노기 또는 아민염을 공중합한 보호막 재료로서는 일본 특허 공개 제2007-316448호 공보에 기재된 재료를 이용할 수 있다. 아민 화합물, 아민염으로서는 상기 포토레지스트 첨가용 염기성 화합물로서 상세하게 기술한 것 중에서 선정할 수 있다. 아민 화합물, 아민염의 배합량은 베이스 수지 100 질량부에 대하여 0.01 내지 10 질량부, 특히 0.02 내지 8 질량부가 바람직하다.

[0144] 포토레지스트막 형성 후에 순수 린스(포스트 소크)를 행함으로써 레지스트막 표면으로부터의 산발생제 등의 추출 또는 파티클의 씻어냄을 행할 수도 있고, 노광 후에 막 상에 남은 물을 제거하기 위한 린스(포스트 소크)를 행할 수도 있다. PEB 중에 노광부로부터 증발한 산이 미노광부에 부착되고, 미노광 부분의 표면의 보호기를 탈보호시키면, 현상 후의 홀의 표면이 브릿지하여 폐쇄할 가능성이 있다. 특히 네거티브 현상에 있어서의 홀의 외측은 광이 조사되어 산이 발생하고 있다. PEB 중에 홀의 외측의 산이 증발하고, 홀의 내측에 부착되면 홀이 개방하지 않는 경우가 일어난다. 산의 증발을 방지하여 홀의 개구 불량을 방지하기 위해서 보호막을 적용하는 것은 효과적이다. 또한, 아민 화합물 또는 아민염을 첨가한 보호막은 산의 증발을 효과적으로 방지할 수 있다. 한편, 카르복실기나 술폰기 등의 산 화합물을 첨가, 또는 카르복실기나 술폰기를 갖는 단량체를 공중합한 중합체를 베이스로 한 보호막을 이용한 경우에는, 홀의 미개구 현상이 일어나는 경우가 있고, 이러한 보호막을 이용하는 것은 바람직하지 않다.

[0145] 이와 같이 본 발명에 있어서는 산불안정기로 치환된 카르복실기를 갖는 반복 단위와 옥시란환 또는 옥세탄환을 갖는 반복 단위를 함유하는 고분자 화합물과, 산발생제와, 유기 용제를 포함하는 레지스트 조성물을 기판 상에 도포하고, 가열 처리 후에 보호막을 형성하고, 고에너지선으로 상기 레지스트막을 액침 노광하고, 가열 처리 후에 유기 용제에 의한 현상액을 이용하여 보호막과 미노광부를 용해시키고, 노광부가 용해하지 않는 네거티브형 패턴을 얻는 것이 바람직하고, 이 경우 보호막을 형성하는 재료로서 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 고분자 화합물을 베이스로서 아미노기 또는 아민염을 갖는 화합물을 첨가한 재료, 또는 상기 고분자 화합물 중에 아미노기 또는 아민염을 갖는 반복 단위를 공중합한 재료를 베이스로 하고, 탄소수 4 이상의 알코올계 용제, 탄소수 8 내지 12의 에테르계 용제, 또는 이들의 혼합 용제에 용해시킨 재료를 이용하는 것이 바람직하다.

[0146] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 잔기를 갖는 반복 단위로서는 [화학식 40], [화학식 41], [화학식 43]으로 나타낸 단량체의 일부분, [화학식 42]로 나타낸 단량체 모두를 들 수 있다.

[0147] 아미노기를 갖는 화합물로서는 포토레지스트 조성물에 첨가되는 일본 특허 공개 제2008-111103호 공보의 단락 [0146] 내지 [0164]에 기재된 아민 화합물을 이용할 수 있다.

[0148] 아민염을 갖는 화합물로서는 상기 아민 화합물의 카르복실산염 또는 술폰산염을 이용할 수 있다.

[0149] 탄소수 4 이상의 알코올계 용제로서는 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올을 들 수 있다.

[0150] 탄소수 8 내지 12의 에테르계 용제로서는 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르를 들 수 있다.

[0151] 노광에 있어서의 노광량은 1 내지 200mJ/cm² 정도, 바람직하게는 10 내지 100mJ/cm² 정도가 되도록 노광하는 것이 바람직하다. 다음에, 핫 플레이트 상에서 60 내지 150℃, 1 내지 5분간, 바람직하게는 80 내지 120℃, 1 내지 3분간 노광후 베이킹(Post Exposure Bake; PEB)한다.

[0152] 또한, 도 1(C)에 도시되는 바와 같이 유기 용제의 현상액을 이용하고, 0.1 내지 3분간, 바람직하게는 0.5 내지

2분간, 침지(dip)법, 퍼들(puddle)법, 스프레이(spray)법 등의 통상법에 의해 현상함으로써 미노광 부분이 용해하는 네거티브 패턴이 기판 상에 형성된다. 이때의 현상액으로서는 2-옥타논, 2-노나논, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 2-헥사논, 3-헥사논, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥사논, 아세토페논, 메틸아세토페논의 케톤류, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산아밀, 아세트산부테닐, 아세트산이소아밀, 아세트산페닐, 포름산프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 발레르산메틸, 펜텐산메틸, 크로톤산메틸, 크로톤산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산프로필, 락트산부틸, 락트산이소부틸, 락트산아밀, 락트산이소아밀, 2-히드록시이소부티르산메틸, 2-히드록시이소부티르산에틸, 벤조산메틸, 벤조산에틸, 아세트산벤질, 페닐아세트산메틸, 포름산벤질, 포름산페닐에틸, 3-페닐프로피온산메틸, 프로피온산벤질, 페닐아세트산에틸, 아세트산2-페닐에틸의 에스테르류를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0153] 현상의 종료시에는 린스를 행한다. 린스액으로서는 현상액과 혼용하고, 레지스트막을 용해시키지 않는 용제가 바람직하다. 이러한 용제로서는 탄소수 3 내지 10의 알코올, 탄소수 8 내지 12의 에테르 화합물, 탄소수 6 내지 12의 알칸, 알켄, 알킨, 방향족계 용제가 바람직하게 이용된다.

[0154] 구체적으로 탄소수 6 내지 12의 알칸으로서는 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 메틸시클로펜탄, 디메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난을 들 수 있다. 탄소수 6 내지 12의 알켄으로서는 헥센, 헵텐, 옥텐, 시클로헥센, 메틸시클로헥센, 디메틸시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐, 탄소수 6 내지 12의 알킨으로서는 헥신, 헵틴, 옥틴 등을 들 수 있고, 탄소수 3 내지 10의 알코올로서는 n-프로필알코올, 이소프로필알코올, 1-부틸알코올, 2-부틸알코올, 이소부틸알코올, tert-부틸알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, tert-아밀알코올, 네오펜틸알코올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 시클로펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 2,3-디메틸-2-부탄올, 3,3-디메틸-1-부탄올, 3,3-디메틸-2-부탄올, 2-에틸-1-부탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-3-펜탄올, 시클로헥산올, 1-옥탄올을 들 수 있다.

[0155] 탄소수 8 내지 12의 에테르 화합물로서는 디-n-부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디-sec-부틸에테르, 디-n-펜틸에테르, 디이소펜틸에테르, 디-sec-펜틸에테르, 디-tert-아밀에테르, 디-n-헥실에테르로부터 선택되는 1종 이상의 용제를 들 수 있다.

[0156] 진술한 용제에 추가로 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 이소프로필벤젠, tert-부틸벤젠, 메시틸렌 등의 방향족계 용제를 이용할 수도 있다.

[0157] 네거티브 톤 현상에 의해 홀 패턴을 형성하는 경우, X, Y 방향의 2회의 라인 패턴의 다이폴 조명에 의한 노광을 행하는 것이 가장 콘트라스트가 높은 광을 이용할 수 있다. 다이폴 조명에 더하여 s 편광 조명을 가하면 콘트라스트를 더 높일 수 있다.

[0158] 여기서, 본 발명에 있어서는 하프톤 위상 시프트 마스크를 이용하고, 격자상의 시프터 격자의 교점에 현상 후의 홀 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 격자상 패턴이 투과율 3 내지 15%의 하프톤 위상 시프트 마스크인 것이 바람직하다. 이 경우, 하프 피치 이하의 라인 폭에 의한 격자상의 제1 시프터와, 제1 시프터 상에 제1 시프터의 선폭보다도 웨이퍼 상의 치수로 2 내지 30 nm 굵은 제2 시프터가 배열된 위상 시프트 마스크를 이용하고, 굵은 시프터가 배열된 곳에만 홀 패턴을 형성하는 것, 또는 하프 피치 이하의 라인 폭에 의한 격자상의 제1 시프터와, 제1 시프터 상에 제1 시프터의 선폭보다도 웨이퍼 상의 치수로 2 내지 100 nm 굵은 도트 패턴의 제2 시프터가 배열된 위상 시프트 마스크를 이용하고, 굵은 시프터가 배열된 곳에만 홀 패턴을 형성하는 것이 바람직하다.

[0159] 이하, 또한 상세하게 기술한다.

[0160] 도 2는 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 X 방향 라인의 광학상을 나타낸다.

[0161] 도 3은 파장 193 nm의 ArF 엑시머 레이저를 이용한 NA 1.3 렌즈, 다이폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, s 편광에서의 피치 90 nm, 라인 사이즈 45 nm의 Y 방향 라인의 광학상을 나타낸다. 색이 짙은 쪽이 차광 부분, 흰 쪽이 광이 강한 영역으로 백과 흑의 콘트라스트 차가 명확히 되어 있고, 특히 강한 차광 부분이 존재하는 것이 도시되어 있다.

[0162] 도 4는 Y 방향 라인에 X 방향 라인의 광학상을 포갠 콘트라스트 이미지이다. X와 Y의 라인의 조합으로 격자상

의 이미지가 완성되는 것처럼 생각되지만 그렇지 않고, 광이 약한 검은 부분의 패턴은 원형이다. 원형의 사이즈가 큰 경우에는 다이아몬드형 형상으로 이웃의 패턴과 연결되기 쉬운데, 원의 사이즈가 작을수록 원형 정도가 향상되고, 강하게 차광된 작은 원이 존재하는 것이 도시되어 있다.

- [0163] X, Y 방향의 라인을 2회의 다이폴 조명과 편광 조명을 조합한 노광은 가장 고콘트라스트의 광이 형성되는 방법이지만, 2회의 노광과 그 사이의 마스크의 교환에 의해 처리량이 대폭으로 저하되는 결점이 있다. 마스크를 교환하면서 2회의 노광을 연속해서 행하기 위해서는 노광 장치측의 마스크의 스테이지를 2개 설치할 필요가 있지만, 현재의 노광 장치의 마스크의 스테이지는 1개이다. 이 경우, 1매 노광할 때마다 마스크를 교환하는 것이 아니라 웨이퍼 케이스에 들어 있는 25매 웨이퍼를 X 방향의 라인의 노광을 연속해서 행하고, 다음에 마스크를 교환하여 동일한 25매의 웨이퍼를 연속해서 노광을 행하는 쪽이 처리량을 높일 수 있다. 그러나, 25매의 웨이퍼의 최초의 웨이퍼가 다음 노광될 때까지의 시간이 길어짐으로 인해 환경의 영향으로 현상 후의 레지스트의 치수나 형상이 변화되는 문제가 발생한다. 2회째의 노광까지의 웨이퍼 대기중의 환경의 영향을 차단하기 위해서 레지스트의 상층에 보호막을 까는 것이 유효하다.
- [0164] 마스크를 1매로 끝내기 위해서 격자상의 패턴의 마스크를 이용하여 X, Y 방향의 각각의 다이폴 조명으로 2회 노광하는 방법이 제안되어 있다(전술한 비특허문헌 1). 이 방법에서는 전술한 2매의 마스크를 이용하는 방법에 비하면 광학 콘트라스트가 약간 저하되지만, 1매의 마스크를 이용할 수 있기 위해서 처리량이 향상된다. 전술한 비특허문헌 1에서는 격자상의 패턴의 마스크를 이용하여 X 방향의 다이폴 조명에 의해 X 방향의 라인을 형성하고, 광 조사에 의해 X 방향의 라인을 불용화하고, 그 위에 한번 더 포토레지스트를 도포하고, Y 방향의 다이폴 조명에 의해 Y 방향의 라인을 형성하고, X 방향의 라인과 Y 방향의 라인의 간극에 홀 패턴을 형성하고 있다. 이 방법에서는 마스크는 1매로 끝나지만, 2회의 노광의 사이에 1회째의 포토레지스트 패턴의 불용화 처리와 2회째의 포토레지스트의 도포와 현상의 프로세스가 들어가기 때문에, 2회의 노광 간에 웨이퍼가 노광 스테이지로부터 이격되고, 이때에 얼라인먼트 에러가 커지는 문제가 발생한다. 2회의 노광 간의 얼라인먼트 에러를 최소화하기 위해서는 웨이퍼를 노광 스테이지로부터 이격하지 않고 연속해서 2회의 노광을 행할 필요가 있다.
- [0165] 격자상의 패턴의 마스크를 이용하여 Y 방향(수직 방향)의 라인을 형성하기 위한 다이폴의 에퍼처 형상은 도 18에 도시된다. X 방향(수평 방향)의 라인을 형성하기 위한 다이폴의 에퍼처 형상은 도 19에 도시된다. 다이폴 조명에 s 편광 조명을 가하면 콘트라스트가 더 향상되므로 바람직하게 이용된다. 격자상의 마스크를 이용하여 X 방향의 라인과 Y 방향의 라인을 형성하는 2회의 노광을 포개서 네거티브 톤의 현상을 행하면 홀 패턴이 형성된다.
- [0166] 격자상의 마스크를 이용하여 1회의 노광으로 홀 패턴을 형성하는 경우에는, 도 20에 도시되는 에퍼처 형상의 4중극 조명(크로스 폴 조명)을 이용한다. 이것에 X-Y 편광 조명 또는 원형 편광의 방위각 편광 조명을 조합하여 콘트라스트를 향상시킨다.
- [0167] 본 발명의 홀 패턴의 형성 방법에서는 노광을 2회 행하는 경우, 1회째의 노광과 2회째의 노광의 조명과 마스크를 변경하여 노광을 행하는 방법이 가장 고콘트라스트로 미세한 패턴을 치수 균일성 좋게 형성할 수 있다. 1회째의 노광과 2회째의 노광에 이용되는 마스크는 1회째 라인 패턴과 2회째 라인이 교차한 교점에 현상 후의 레지스트의 홀 패턴을 형성한다. 1회째 라인과 2회째 라인의 각도는 직교가 바람직하지만, 90도 이외의 각도이어도 상관없고, 1회째 라인의 치수와 2회째 라인의 치수나 피치가 동일하거나 상이할 수도 있다. 1회째 라인과 이것과 상이한 위치에 2회째 라인이 1매의 마스크에 갖는 마스크를 이용하여 1회째의 노광과 2회째의 노광을 연속 노광하는 것도 가능하지만, 이 경우 노광할 수 있는 최대의 면적이 절반이 된다. 단, 연속 노광을 행하는 경우에는 얼라인먼트 에러를 최소로 할 수 있다. 물론 1회의 노광에서는 2회의 연속 노광보다도 얼라인먼트의 에러를 작게 할 수 있다.
- [0168] 1매의 마스크를 이용하여 노광 면적을 축소하는 일 없이 2회의 노광을 행하기 위해서는, 마스크 패턴으로서 도 5에 도시되는 격자상의 패턴을 이용하는 경우, 도 7에 도시되는 도트 패턴을 이용하는 경우, 도 11에 도시되는 도트 패턴과 격자상 패턴을 조합하는 경우가 있다.
- [0169] 격자상의 패턴을 사용하는 쪽이 가장 광의 콘트라스트가 향상되지만, 광의 강도가 저하되기 때문에 레지스트의 감도가 저하되는 결점이 있다. 한편 도트 패턴을 이용하는 방법은 광의 콘트라스트가 저하되지만, 레지스트의 감도가 향상되는 장점이 있다.
- [0170] 홀 패턴이 수평과 수직 방향으로 배열되어 있는 경우에는 상기한 조명과 마스크 패턴을 이용하는데, 그 외의 각도 예를 들면 45도의 방향으로 배열하고 있는 경우에는 45도로 배열하고 있는 패턴의 마스크와 다이폴 조명 또

는 크로스 폴 조명을 조합한다.

- [0171] 2회의 노광을 행하는 경우에는 X 방향 라인의 콘트라스트를 높이는 다이폴 조명에 편광 조명을 조합한 노광과, Y 방향 라인의 콘트라스트를 향상시키는 다이폴 조명에 편광 조명을 조합한 2회의 노광을 행한다. 1매의 마스크를 이용하여 X 방향과 Y 방향의 콘트라스트를 강조한 2회의 연속한 노광은 현재의 시판의 스캐너로 행하는 것이 가능하다.
- [0172] 격자상의 패턴의 마스크를 사용하여 X, Y의 편광 조명과 크로스 폴 조명을 조합하는 방법은 2회의 다이폴 조명의 노광에 비교하면 광의 콘트라스트가 약간 저하되지만 1회의 노광으로 홀 패턴을 형성할 수 있고, 상당한 처리량의 향상이 예상되고, 2회 노광에 의한 얼라인먼트 어긋남의 문제는 회피된다. 이러한 마스크와 조명을 이용하면, 실용적인 비용으로 40 nm급 홀 패턴을 형성하는 것이 가능해진다.
- [0173] 도 5에 도시되는 격자상의 패턴이 배치된 마스크에서는 격자의 교점이 강하게 차광되어, 도 6에 도시된 바와 같이 매우 차광성이 높은 흑점이 나타난다. 도 6에서는 NA 1.3 렌즈, 크로스 폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 폭 30 nm의 격자상 라인 패턴의 광학상이다. 이러한 패턴의 마스크를 이용하여 노광을 행하고, 포지티브 네거티브 반전을 수반하는 유기 용제에 의한 현상을 행함으로써 미세한 홀 패턴을 형성할 수 있다.
- [0174] 도 7에 도시되는 NA 1.3 렌즈, 크로스 폴 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 방위각 편광 조명에서의 피치 90 nm, 한 번의 폭이 55 nm인 정사각형의 도트 패턴이 배치된 마스크에 있어서의 광학상 콘트라스트가 도 8에 도시된다. 이 경우, 도 6에 비하여 강한 차광 부분의 원의 면적이 작아지고, 격자상 패턴의 마스크에 비하여 콘트라스트가 낮아지지만, 검은 차광 부분이 존재하기 때문에 홀 패턴의 형성은 가능하다.
- [0175] 피치나 위치가 랜덤하게 배열된 미세한 홀 패턴의 형성이 어렵다. 밀집 패턴은 다이폴, 크로스 폴 등의 사입사 조명에 위상 시프트 마스크와 편광을 조합한 초해상 기술에 의해 콘트라스트를 향상시킬 수 있지만, 고립 패턴의 콘트라스트는 그 정도로 향상되지 않는다.
- [0176] 밀집의 반복 패턴에 대하여 초해상 기술을 이용한 경우, 고립 패턴과의 조밀(프록시미티) 바이어스가 문제가 된다. 강한 초해상 기술을 사용하면 사용할수록 밀집 패턴의 해상력이 향상되지만, 고립 패턴의 해상력은 바뀌지 않기 때문에 조밀 바이어스가 확대된다. 미세화에 수반하는 홀 패턴에 있어서의 조밀 바이어스의 증가는 심각한 문제이다. 조밀 바이어스를 억제하기 위해서 일반적으로는 마스크 패턴의 치수에 바이어스를 붙이는 것이 행해지고 있다. 조밀 바이어스는 포토레지스트 조성물의 특성, 즉 용해 콘트라스트나 산 확산에 의해서도 변하기 때문에, 포토레지스트 조성물의 종류마다 마스크의 조밀 바이어스가 변화된다. 포토레지스트 조성물의 종류마다 조밀 바이어스를 변경한 마스크를 이용하게 되고, 마스크 제작의 부담이 늘고 있다. 따라서, 강한 초해상 조명으로 밀집 홀 패턴만을 해상시키고, 패턴 상에 1회째의 포지티브형 레지스트 패턴을 용해시키지 않는 알코올 용제의 네거티브형 레지스트막을 도포하고, 불필요한 홀 부분을 노광, 현상함으로써 폐색시켜 밀집 패턴과 고립 패턴의 양쪽을 제작하는 방법(Pack and unpack; PAU법)이 제안되어 있다(문헌 [Proc. SPIE Vol.5753 p171(2005)]). 이 방법의 문제점은 1회째 노광과 2회째 노광의 위치 어긋남을 들 수 있고, 이 점에 대해서는 문헌의 저자도 지적하고 있다. 또한, 2회째의 현상으로 막아지지 않는 홀 패턴은 2회 현상되게 되어 이것에 의한 치수 변화도 문제로서 들 수 있다.
- [0177] 랜덤 피치의 홀 패턴을 포지티브 네거티브 반전의 유기 용제 현상으로 형성하기 위해서는, 격자상의 패턴이 전체 면에 배열되고, 홀을 형성하는 장소에만 격자의 폭을 굵게 한 마스크를 이용한다.
- [0178] 피치 90 nm이고, 20 nm 라인의 격자상 패턴 상에 도 9에 도시한 바와 같이 도트를 형성하고자 하는 부분에 십자의 굵은 교차 라인을 배치한다. 색이 검은 부분이 하프톤의 시프터 부분이다. 고립성이 있는 곳일수록 굵은 라인(도 9에서는 폭 40 nm), 밀집 부분에서는 폭 30 nm의 라인이 배치되어 있다. 밀집 패턴보다도 고립 패턴 쪽이 광의 강도가 약해지기 때문에 굵은 라인이 이용된다. 밀집 패턴의 단부의 부분도 광의 강도가 약간 저하하기 때문에, 밀집 부분의 중심보다 약간 폭이 넓은 32 nm의 라인이 할당되어 있다.
- [0179] 도 9의 마스크의 광학상의 콘트라스트 이미지가 도 10에 나타난다. 검은 차광 부분에 포지티브 네거티브 반전에 의해 홀이 형성된다. 홀이 형성되어야 할 장소 이외에도 흑점이 보이지만, 흑점의 사이즈는 작기 때문에 실제로는 거의 전사되지 않는다. 불필요한 부분의 격자 라인의 폭을 좁게 하거나 하는 등의 한층더의 최적화에 의해 불필요한 홀의 전사를 방지하는 것이 가능하다.
- [0180] 마찬가지로 격자상의 패턴을 전체 면에 배열하고, 홀을 형성하는 장소에만 굵은 도트를 배치한 마스크를 이용할 수도 있다. 피치 90 nm이고, 15 nm 라인의 격자상 패턴 상에 도 11에 도시한 바와 같이 도트를 형성하고자 하

는 부분에 굵은 도트를 배치한다. 색이 검은 부분이 하프톤의 시프터 부분이다. 고립성이 있는 곳일수록 큰 도트(도 11에서는 한 변 90 nm), 밀집 부분에서는 한 변 55 nm의 사각 형상의 도트가 배치되어 있다. 도트의 형상은 정사각형일 수도 직사각형, 다이아몬드형, 오각형, 육각형, 칠각형, 팔각형 이상의 다각형, 원형이어도 상관없다. 도 11의 마스크에 있어서의 광학상의 콘트라스트 이미지가 도 12에 나타난다. 도 10에 비해서도 거의 동등한 검은 차광 부분이 존재하고, 포지티브 네거티브 반전에 의해 홀이 형성되는 것이 나타나 있다.

[0181] 도 13에 도시되는 바와 같은 격자상 패턴이 배열되어 있지 않은 마스크를 이용한 경우, 도 14에 나타나는 바와 같이 검은 차광 부분은 나타나지 않는다. 이 경우에는 홀의 형성이 어렵거나, 만약 형성할 수 있었다고 하더라도 광학상의 콘트라스트가 낮기 때문에, 마스크 치수의 편차가 홀의 치수의 편차에 크게 반영되는 결과가 된다.

[0182] <실시예>

[0183] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내며 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기 실시예 등에 제한되는 것이 아니다. 또한, 하기 예에 있어서 분자량 및 분산도는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 확인하였다. 또한, 분자량 및 분산도는 GPC에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(용제: 테트라히드로푸란)을 나타낸다.

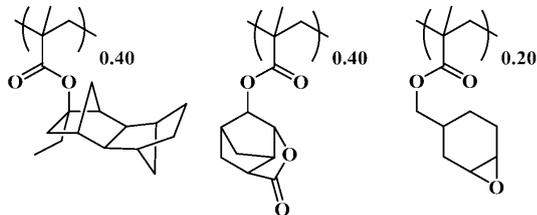
[0184] [합성예]

[0185] 레지스트 조성물에 이용하는 고분자 화합물로서, 각각의 단량체를 조합하여 테트라히드로푸란 용제 하에서 공중합 반응을 행하고, 메탄올로 정출하고, 또한 헥산으로 세정을 반복한 후에 단리, 건조하여 이하에 나타내는 조성의 고분자 화합물(레지스트 중합체 1 내지 14 및 비교 레지스트 중합체 1, 2)을 얻었다. 얻어진 고분자 화합물의 조성은 ¹H-NMR, 분자량 및 분산도는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 확인하였다.

[0186] 레지스트 중합체 1

[0187] 분자량(Mw)=8,900

[0188] 분산도(Mw/Mn)=1.79



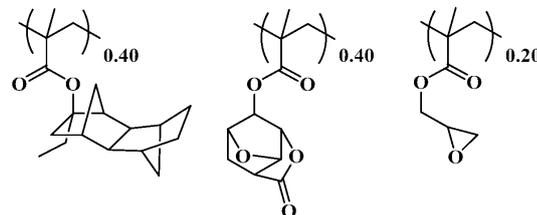
레지스트 중합체 1

[0189]

[0190] 레지스트 중합체 2

[0191] 분자량(Mw)=8,300

[0192] 분산도(Mw/Mn)=1.75



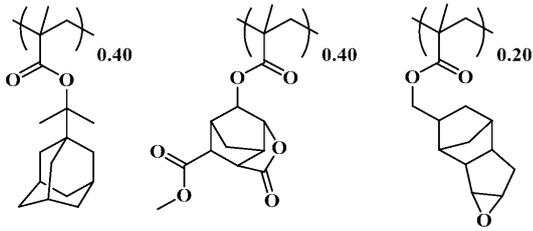
레지스트 중합체 2

[0193]

[0194] 레지스트 중합체 3

[0195] 분자량(Mw)=7,500

[0196] 분산도(Mw/Mn)=1.86



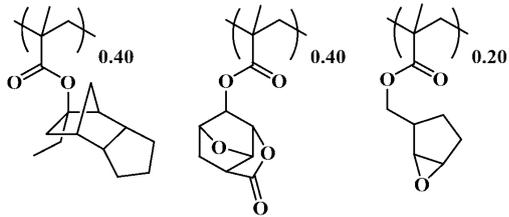
레지스트 중합체 3

[0197]

[0198] 레지스트 중합체 4

[0199] 분자량(Mw)=8,300

[0200] 분산도(Mw/Mn)=1.80



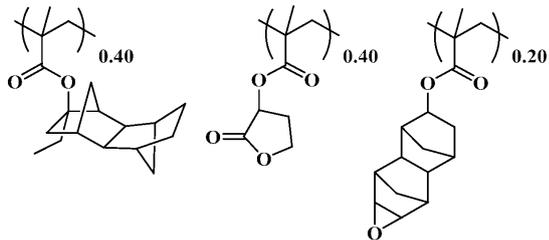
레지스트 중합체 4

[0201]

[0202] 레지스트 중합체 5

[0203] 분자량(Mw)=8,300

[0204] 분산도(Mw/Mn)=1.77



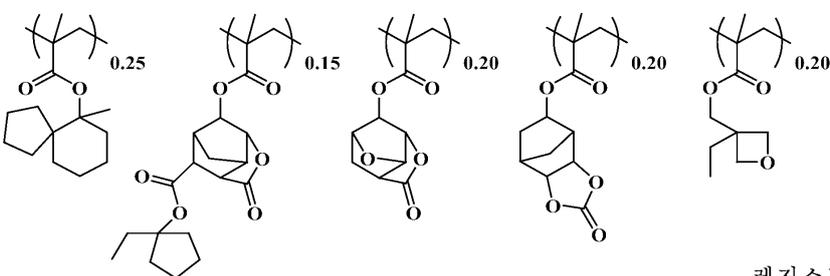
레지스트 중합체 5

[0205]

[0206] 레지스트 중합체 6

[0207] 분자량(Mw)=7,500

[0208] 분산도(Mw/Mn)=1.79



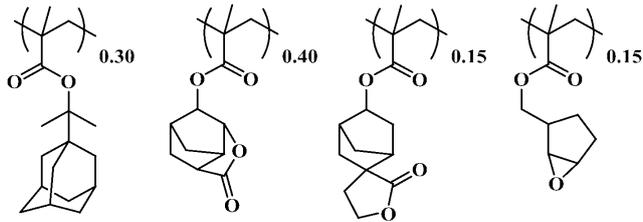
레지스트 중합체 6

[0209]

[0210] 레지스트 중합체 7

[0211] 분자량(Mw)=8,730

[0212] 분산도(Mw/Mn)=1.77



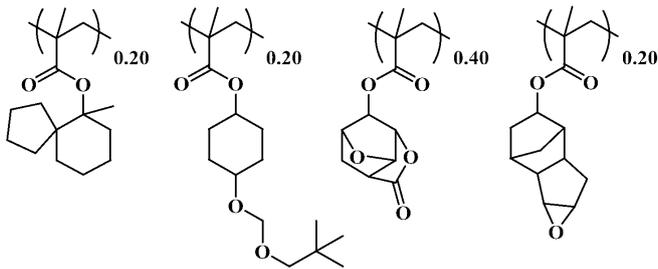
레지스트 중합체 7

[0213]

[0214] 레지스트 중합체 8

[0215] 분자량(Mw)=6,500

[0216] 분산도(Mw/Mn)=1.79



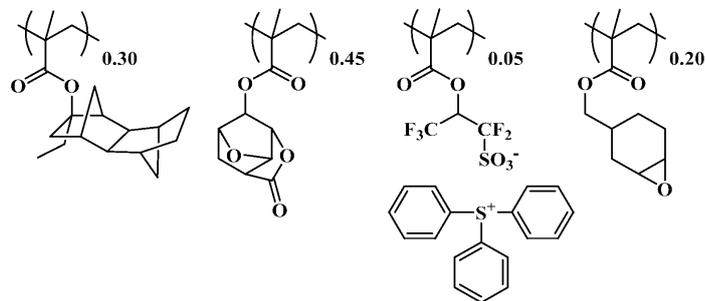
레지스트 중합체 8

[0217]

[0218] 레지스트 중합체 9

[0219] 분자량(Mw)=9,100

[0220] 분산도(Mw/Mn)=1.95



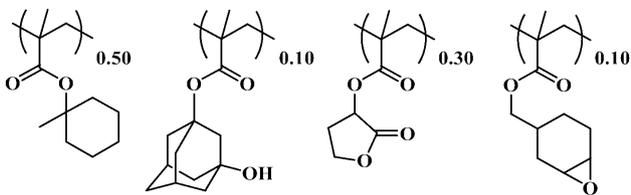
레지스트 중합체 9

[0221]

[0222] 레지스트 중합체 10

[0223] 분자량(Mw)=8,600

[0224] 분산도(Mw/Mn)=1.88



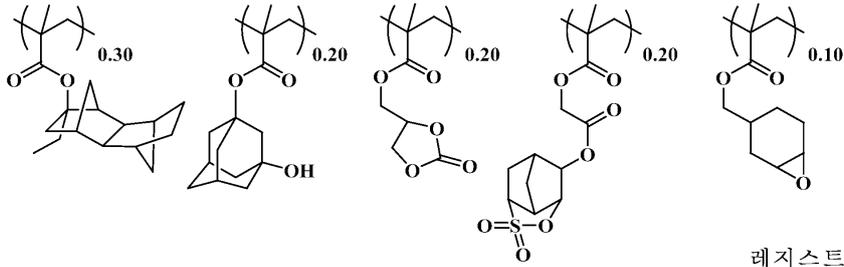
레지스트 중합체 10

[0225]

[0226] 레지스트 중합체 11

[0227] 분자량(Mw)=8,900

[0228] 분산도(Mw/Mn)=1.93



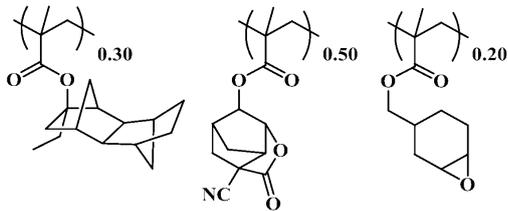
레지스트 중합체 11

[0229]

[0230] 레지스트 중합체 12

[0231] 분자량(Mw)=8,800

[0232] 분산도(Mw/Mn)=1.99



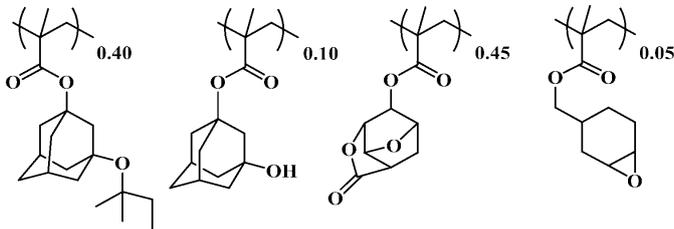
레지스트 중합체 12

[0233]

[0234] 레지스트 중합체 13

[0235] 분자량(Mw)=8,600

[0236] 분산도(Mw/Mn)=1.87



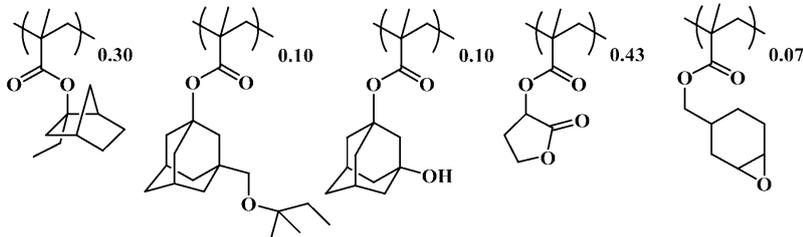
레지스트 중합체 13

[0237]

[0238] 레지스트 중합체 14

[0239] 분자량(Mw)=8,900

[0240] 분산도(Mw/Mn)=1.88



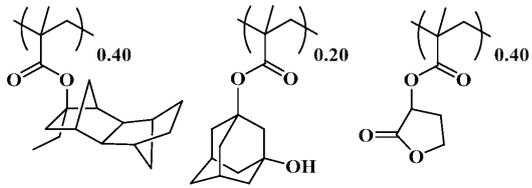
레지스트 중합체 14

[0241]

[0242] 비교 레지스트 중합체 1

[0243] 분자량(Mw)=9,300

[0244] 분산도(Mw/Mn)=1.97



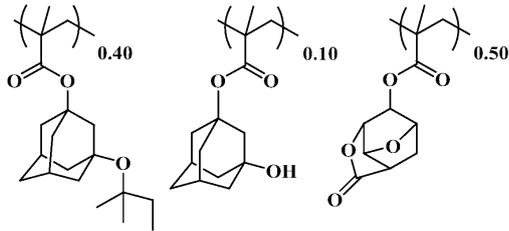
비교 레지스트 중합체 1

[0245]

[0246] 비교 레지스트 중합체 2

[0247] 분자량(Mw)=8,100

[0248] 분산도(Mw/Mn)=1.87



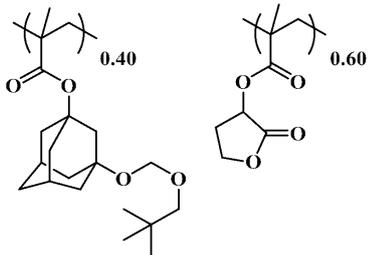
비교 레지스트 중합체 2

[0249]

[0250] 블렌드 레지스트 중합체 1

[0251] 분자량(Mw)=8,700

[0252] 분산도(Mw/Mn)=1.78



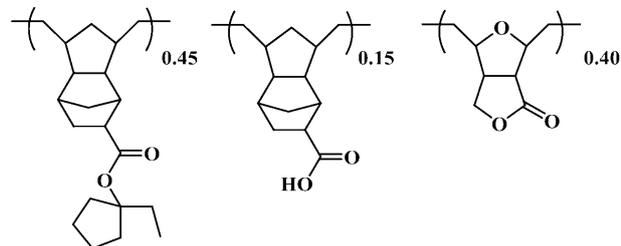
블렌드 레지스트 중합체 1

[0253]

[0254] 블렌드 레지스트 중합체 2

[0255] 분자량(Mw)=8,700

[0256] 분산도(Mw/Mn)=1.44



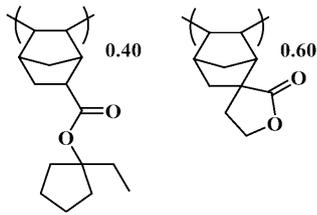
블렌드 레지스트 중합체 2

[0257]

[0258] 블렌드 레지스트 중합체 3

[0259] 분자량(Mw)=8,300

[0260] 분산도(Mw/Mn)=1.98



블렌드 레지스트 중합체 3

[0261]

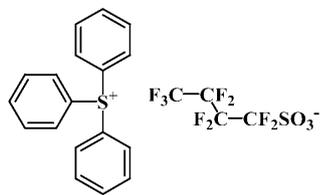
[0262] [실시에 및 비교예]

[0263] 포지티브형 레지스트 조성물, 알칼리 가용성 보호막 형성용 조성물의 조제

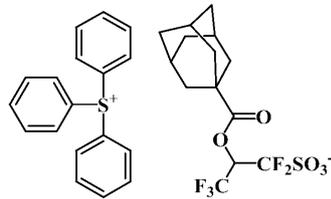
[0264] 상기 합성예에서 얻은 고분자 화합물을 이용하여 하기 표 1에 나타내는 조성으로 용해시킨 용액 및 하기 표 3에 나타내는 조성의 보호막 형성용 조성물 용액을 각각 0.2 μm의 테프론(등록 상표) 필터로 여과한 용액을 조제하였다.

[0265] 하기 표 중의 각 조성은 다음과 같다.

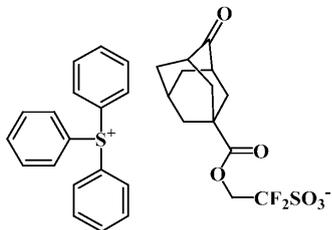
[0266] 산발생제: PAG1 내지 4(하기 구조식 참조)



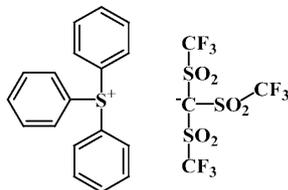
PAG 1



PAG 2



PAG 3



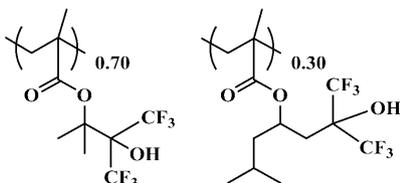
PAG 4

[0267]

[0268] 보호막 중합체 1

[0269] 분자량(Mw)=8,800

[0270] 분산도(Mw/Mn)=1.69



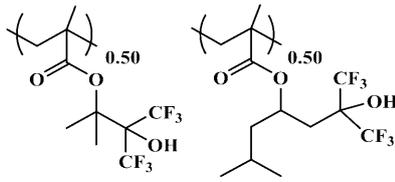
보호막 중합체 1

[0271]

[0272] 발수성 중합체 1

[0273] 분자량(Mw)=8,900

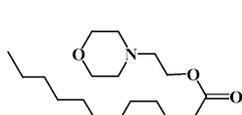
[0274] 분산도(Mw/Mn)=1.89



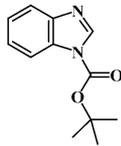
발수성 중합체 1

[0275]

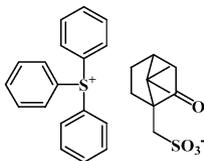
[0276] 염기성 화합물: 켄처 1 내지 8(하기 구조식 참조)



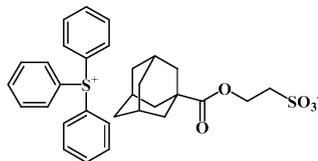
켄처 1



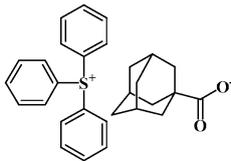
켄처 2



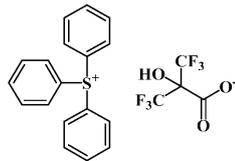
켄처 3



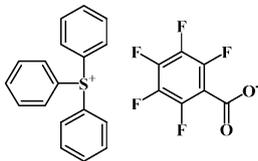
켄처 4



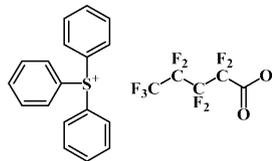
켄처 5



켄처 6



켄처 7



켄처 8

[0277]

[0278] 유기 용제: PGMEA(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

[0279] CyH(시클로헥사논)

[0280] ArF 노광 패터닝 평가 (1)

[0281] 하기 표 1에 나타내는 조성으로 조제한 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 닷산화공업(주) 제조 반사 방지막을 80 nm의 막 두께로 제작한 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이킹하고, 레지스트막의 두께를 160 nm로 하였다.

[0282] 이것을 ArF 엑시머 레이저 스캐너((주)니콘 제조, NSR-305B, NA 0.68, σ 0.73)로 0.2mJ/cm² 스텝으로 노광량을 변화시키면서 오픈 프레임 노광을 행하였다. 노광 후 110℃에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 표 1에 나타내는 현상액(유기 용제)으로 60초간 퍼들 현상을 행한 후, 표 1에 나타내는 린스액(유기 용제)을 이용하여 500rpm으로 린스하고, 그 후 2,000rpm으로 스핀 드라이하고, 100℃에서 60초간 베이킹하여 린스액을 증발시켰다. PEB까지를 전술한 바와 같은 프로세스를 행하고, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액으로 현상도 행하였다. PEB 후의 막 두께, 유기 용제 현상 후의 막 두께, TMAH 수용액 현상 후의 막 두께를 측정하고, 노광량과 막 두께의 관계(콘트라스트 커브)를 구하였다. 결과를 도 15 및 도 16에 나타낸다.

표 1

		중합체 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기성 화합물 (질량부)	유기 용제 (질량부)	현상액	린스액
실시에 1-1	레지스트 1-1	레지스트 중합체 5 (100)	PAG1 (6.5)	켄처 1 (1.50)	PGMEA (800) CyH (400)	아세트산부틸	4-메틸-2- 펜탄올
비교예 1-1	비교 레지스트 1-1	비교 레지스트 중합체 1 (100)	PAG1 (6.5)	켄처 1 (1.50)	PGMEA (800) CyH (400)	아세트산부틸	4-메틸-2- 펜탄올

[0283]

[0284]

ArF 노광 패턴링 평가 (2)

[0285]

하기 표 2에 나타내는 조성으로 조제한 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 신에츠화학공업(주) 제조 스핀 온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀 온 하드 마스크 SHB-A941(규소의 함유량이 43질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트라이 레이어 프로세스용 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이킹 하고, 레지스트막의 두께를 100 nm로 하였다. 그 위에 경우에 따라 표 3에 나타내는 보호막 형성용 조성물을 스핀 코팅하고, 90℃에서 60초간 베이킹하고, 보호막의 두께를 50 nm로 하였다.

[0286]

이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 크로스 폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼상 치수가 피치 90 nm, 라인 폭 30 nm의 도 17에 도시되는 레이아웃의 격자상 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 노광을 행하고, 노광 후 표 4에 나타나는 온도에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 현상 노즐로부터 아세트산부틸을 3초간 30rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디이소아미에테르로 린스후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이킹하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0287]

용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴 50개소의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하고, 3 σ 의 치수 편차를 구하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 2

	중합체 (질량부)	산발생제 (질량부)	염기성 화합물 (질량부)	첨가제 (질량부)	유기 용제 (질량부)
레지스트 2-1	레지스트 중합체 1 (100)	PAG3 (12.0)	켄처 1 (1.50)	-	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-2	레지스트 중합체 2 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-3	레지스트 중합체 3 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-4	레지스트 중합체 4 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-5	레지스트 중합체 5 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-6	레지스트 중합체 6 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-7	레지스트 중합체 7 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-8	레지스트 중합체 8 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-9	레지스트 중합체 9 (100)	-	켄처 4 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-10	레지스트 중합체 10 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-11	레지스트 중합체 11 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-12	레지스트 중합체 12 (100)	-	켄처 4 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-13	레지스트 중합체 6 (50) 비교 레지스트 중합체 1 (50)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-14	레지스트 중합체 6 (50) 블렌드 레지스트 중합체 1 (50)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-15	레지스트 중합체 6 (60) 블렌드 레지스트 중합체 2 (40)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-16	레지스트 중합체 6 (70) 블렌드 레지스트 중합체 3 (30)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-17	레지스트 중합체 6 (100)	PAG4 (11.5)	켄처 2 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-18	레지스트 중합체 6 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 3 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-19	레지스트 중합체 6 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 4 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-20	레지스트 중합체 6 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 5 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-21	레지스트 중합체 13 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 6 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-22	레지스트 중합체 14 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 7 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
레지스트 2-23	레지스트 중합체 6 (100)	PAG2 (4.5)	켄처 8 (3.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
비교 레지스트 2-1	비교 레지스트 중합체 1 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)
비교 레지스트 2-2	비교 레지스트 중합체 2 (100)	PAG2 (12.5)	켄처 1 (1.50)	발수성 중합체 1 (3)	PGMEA(2,000) CyH(500)

[0288]

표 3

	중합체 (질량부)	첨가제(질량부)	용제(질량부)
보호막 형성용 조성물	보호막 중합체 1 (100)	트리-n-옥틸아민 (0.2)	디이소아말에테르 (2,400) 2-메틸-1-부탄올 (240)

[0289]

표 4

		보호막	PEB 온도 (°C)	노광량 (mJ/cm ²)	홀 치수 편차 3σ (nm)
실시예 2-1	레지스트 2-1	보호막 형성용 조성물	85	42	2.6
실시예 2-2	레지스트 2-2	—	95	46	2.6
실시예 2-3	레지스트 2-3	—	90	43	2.8
실시예 2-4	레지스트 2-4	—	95	41	2.4
실시예 2-5	레지스트 2-5	—	95	45	2.6
실시예 2-6	레지스트 2-6	—	95	45	2.6
실시예 2-7	레지스트 2-7	—	85	40	2.8
실시예 2-8	레지스트 2-8	—	80	38	2.4
실시예 2-9	레지스트 2-9	—	95	45	1.9
실시예 2-10	레지스트 2-10	—	95	46	2.3
실시예 2-11	레지스트 2-11	—	95	41	2.0
실시예 2-12	레지스트 2-12	—	95	46	1.8
실시예 2-13	레지스트 2-13	—	95	49	2.2
실시예 2-14	레지스트 2-14	—	95	48	2.5
실시예 2-15	레지스트 2-15	—	95	49	2.4
실시예 2-16	레지스트 2-16	—	95	48	2.3
실시예 2-17	레지스트 2-17	—	95	49	1.7
실시예 2-18	레지스트 2-18	—	95	45	1.6
실시예 2-19	레지스트 2-19	—	95	44	1.8
실시예 2-20	레지스트 2-20	—	95	48	1.7
실시예 2-21	레지스트 2-21	—	95	55	1.8
실시예 2-22	레지스트 2-22	—	95	56	1.7
실시예 2-23	레지스트 2-23	—	90	55	1.8
비교예 2-1	비교 레지스트 2-1	—	110	115	4.6
비교예 2-2	비교 레지스트 2-2	—	100	80	5.2

[0290]

[0291]

ArF 노광 패터닝 평가(3)

[0292]

표 2에 나타내는 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 신에츠화학공업(주) 제조 스핀 온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀 온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트라이 레이어 프로세스용 기관 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100℃에서 60초간 베이킹하고, 레지스트막의 두께를 100 nm로 하였다.

[0293]

이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 크로스 폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼상 치수가 피치 90 nm, 폭 55 nm의 도 7에 도시되는 도트가 배치된 패턴의 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 노광을 행하고, 노광 후 표 5에 기재된 온도에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 현상 노즐로부터 벤조산메틸을 3초간 30rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 크실렌으로 린스 후 스핀 드라이하고, 100℃에서 20초간 베이킹하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0294]

용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하고, 40 nm±5 nm로 되어 있는 포커스 마진(DoF)을 구하였다. 동일 노광량, 동일 포커스 샷 내 50개소의 홀의 치수를 측정하고, 3σ의 치수 편차를 구하였다. 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	레지스트	PEB 온도 (°C)	노광량 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	홀 치수 편차 3σ (nm)
실시예 3-1	레지스트 2-2	95	23	100	3.1
실시예 3-2	레지스트 2-6	95	29	95	3.0
비교예 3-1	비교 레지스트 2-1	110	33	15	5.6

[0295]

[0296]

ArF 노광 패터닝 평가 (4)

[0297]

표 2에 나타내는 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 신에츠화학공업(주) 제조 스핀 온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀 온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트라이 레이어 프로세스용 기관 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100°C에서 60초간 베이킹하고, 레지스트막의 두께를 100 nm로 하였다.

[0298]

이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 다이폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼상 치수가 피치 90 nm, 폭 55 nm의 도 7에 도시되는 도트가 배치된 패턴의 마스크)를 이용하여 노광량을 변화시키면서 동일한 장소를 X 다이폴과 Y 다이폴의 2회의 연속 노광을 행하고, 노광 후 표 6에 기재된 온도에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 현상 노즐로부터 2-헵타논을 3초간 30rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디소아미에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100°C에서 20초간 베이킹하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0299]

용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하고, 40 nm±5 nm로 되어 있는 포커스 마진(DoF)을 구하였다. 동일 노광량, 동일 포커스 숫 내 50개소의 홀의 치수를 측정하고, 3σ의 치수 편차를 구하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

	레지스트	PEB 온도 (°C)	노광량 (mJ/cm ²)	DoF (nm)	홀 치수 편차 3σ (nm)
실시예 4-1	레지스트 2-2	95	23	105	2.1
실시예 4-2	레지스트 2-6	95	26	100	2.1
비교예 4-1	비교 레지스트 2-1	110	33	20	3.4

[0300]

[0301]

ArF 노광 패터닝 평가 (5)

[0302]

표 2에 나타내는 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 신에츠화학공업(주) 제조 스핀 온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀 온 하드 마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트라이 레이어 프로세스용 기관 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100°C에서 60초간 베이킹하고, 레지스트막의 두께를 100 nm로 하였다.

[0303]

이것을 ArF 엑시머 레이저 액침 스캐너((주)니콘 제조, NSR-610C, NA 1.30, σ 0.98/0.78, 다이폴 개구 20도, 방위각 편광 조명, 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼상 치수가 피치 80 nm, 라인 폭 40 nm의 X 방향의 라인이 배열된 마스크)를 이용하고, 이것에 적합한 다이폴 조명으로 제1회째의 노광을 행하고, 계속해서 6% 하프톤 위상 시프트 마스크, 웨이퍼상 치수가 피치 80 nm, 라인 폭 40 nm의 Y 방향의 라인이 배열된 마스크를 이용하고, 이것에 적합한 다이폴 조명으로 제2회째의 노광을 행하고, 노광 후 표 7에 나타내는 온도에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 현상 노즐로부터 아세트산부틸을 3초간 30rpm으로 회전시키면서 토출시키고, 그 후 정지 퍼들 현상을 27초간 행하고, 디소아미에테르로 린스 후 스핀 드라이하고, 100°C에서 20초간 베이킹하여 린스 용제를 증발시켰다.

[0304]

용제 현상의 이미지 반전된 홀 패턴 50개소의 치수를 (주)히타치하이테크놀로지스 제조 TDSEM(S-9380)으로 측정하고, 3σ의 치수 편차를 구하였다. 결과를 표 7에 나타낸다.

표 7

		PEB 온도 (°C)	노광량 (mJ/cm ²)	홀 치수 편차 3σ (nm)
실시에 5-1	레지스트 2-2	95	24	1.8
실시에 5-2	레지스트 2-6	95	26	1.9
비교예 5-1	비교 레지스트 2-1	110	115	4.7

[0305]

[0306]

내드라이에칭성 평가

[0307]

내드라이에칭성 시험에서는 표 2에 나타내는 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼에 신에츠화학공업(주) 제조 스핀 온 카본막 ODL-50(카본의 함유량이 80질량%)을 200 nm, 그 위에 규소 함유 스핀 온 하드마스크 SHB-A940(규소의 함유량이 43질량%)을 35 nm의 막 두께로 성막한 트라이 레이어 프로세스용 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫 플레이트를 이용하여 100°C에서 60초간 베이킹하고, 레지스트막의 두께를 100 nm로 하였다.

[0308]

이것을 ArF 엑시머 레이저 스캐너((주)니콘 제조, NSR-305B, NA 0.68, σ 0.85, 통상 조명)로, 노광량 30mJ/cm²로 웨이퍼 전체 면을 노광하고, 100°C에서 60초간 베이킹(PEB)하고, 산불안정기의 탈보호를 행하였다.

[0309]

CHF₃/CF₄계 가스로의 에칭 시험:

[0310]

도쿄일렉트론(주) 제조 드라이 에칭 장치 TE-8500P를 이용하여 에칭 전후의 레지스트막의 막 두께 차를 구하였다.

[0311]

에칭 조건은 하기에 나타내는 바와 같다.

[0312]

챔버 압력 40.0Pa

[0313]

RF 파워 1,000W

[0314]

겉 9mm

[0315]

CHF₃ 가스 유량 30 ml/분

[0316]

CF₄ 가스 유량 30 ml/분

[0317]

Ar 가스 유량 100 ml/분

[0318]

시간 20초

[0319]

이 평가에서는 막 두께 차가 적은 것, 즉 감소량이 적은 것이 에칭 내성이 있음을 나타내고 있다.

[0320]

내드라이에칭성의 결과를 표 8에 나타낸다.

표 8

	CHF ₃ /CF ₄ 계 가스 에칭 막 감소량 (nm)
레지스트 2-5	39
비교 레지스트 2-1	53

[0321]

[0322]

또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것이 아니다. 상기 실시 형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

부호의 설명

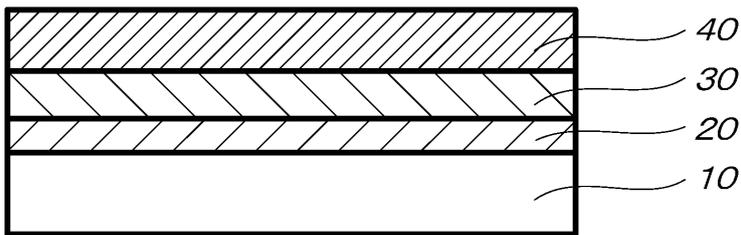
[0323]

- 10 : 기판
- 20 : 피가공 기판
- 30 : 중간 개재층
- 40 : 레지스트막

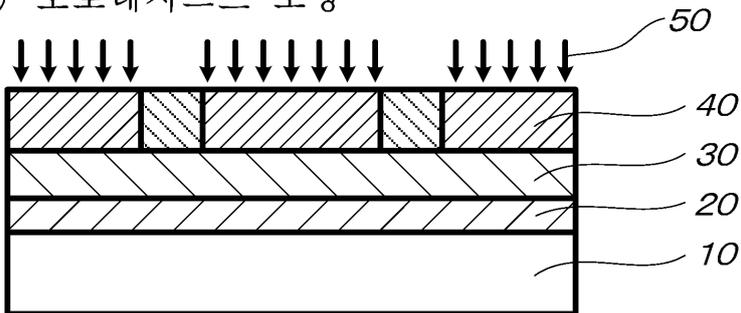
도면

도면1

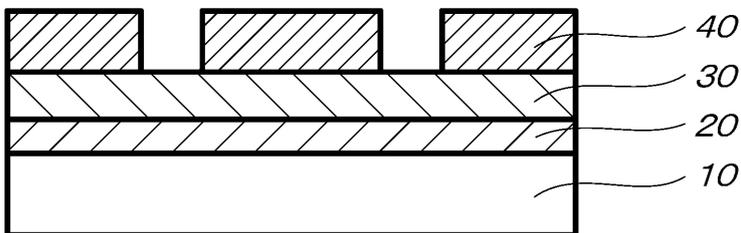
(A) 포토레지스트 도포



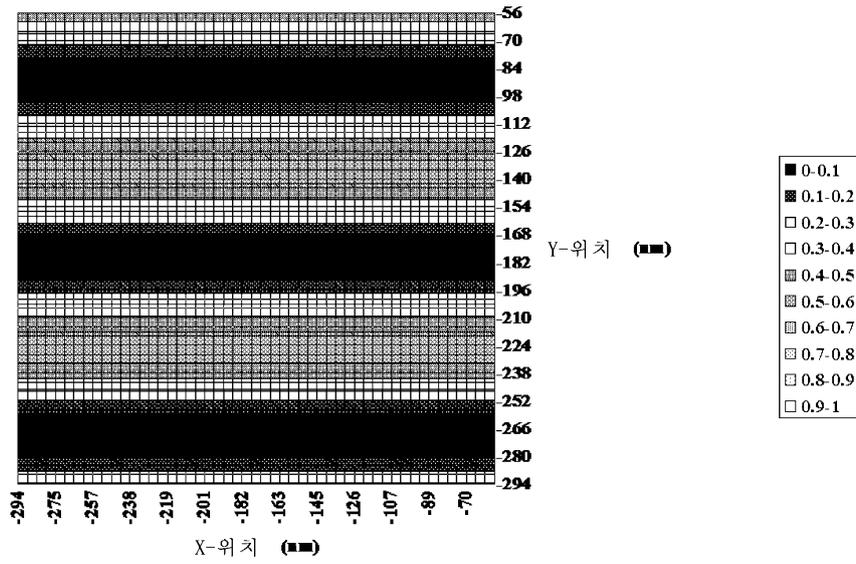
(B) 포토레지스트 노광



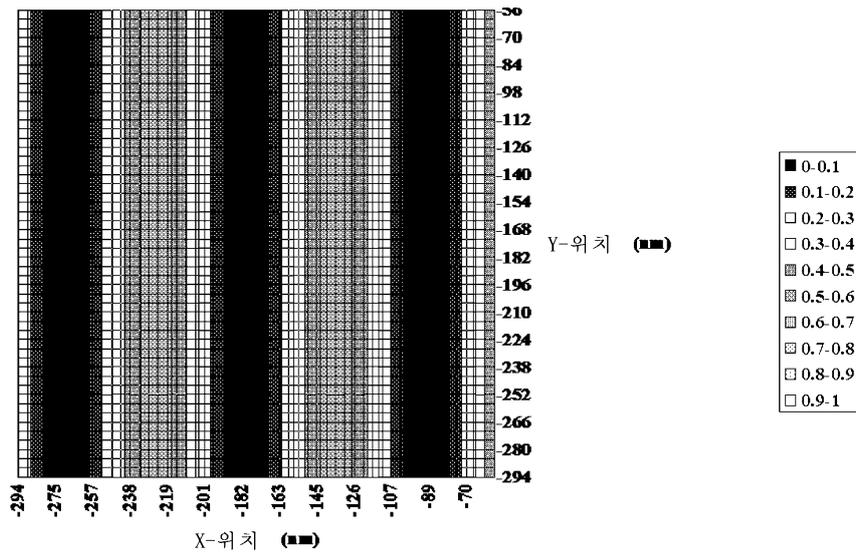
(C) 유기 용제 현상



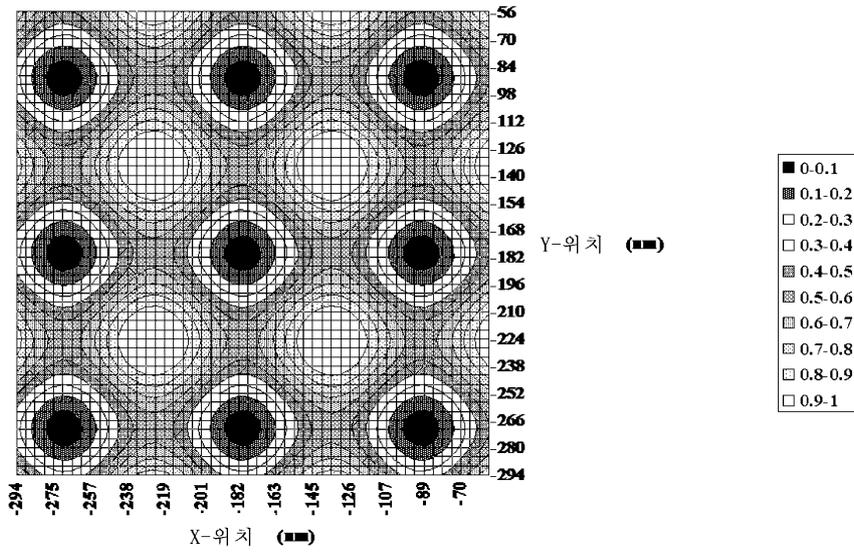
도면2



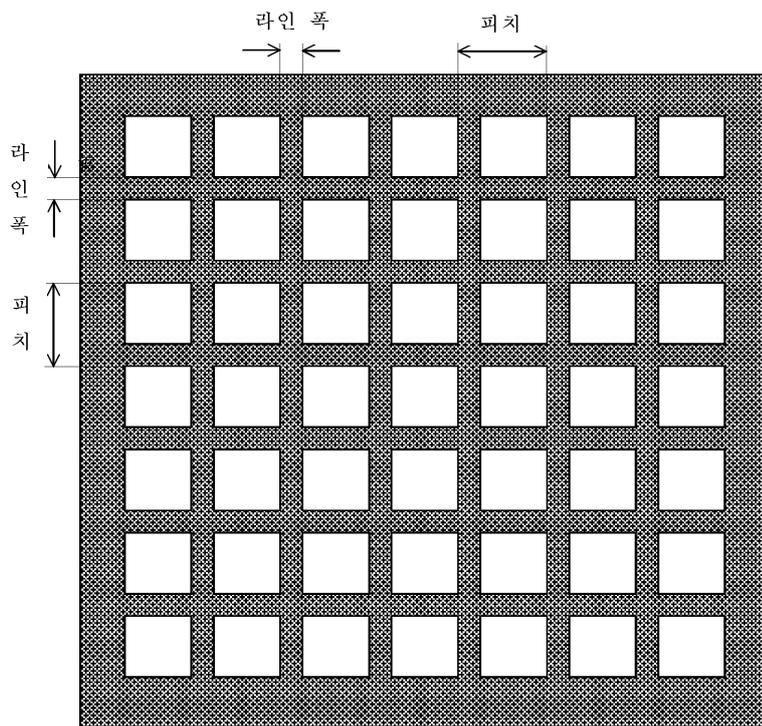
도면3



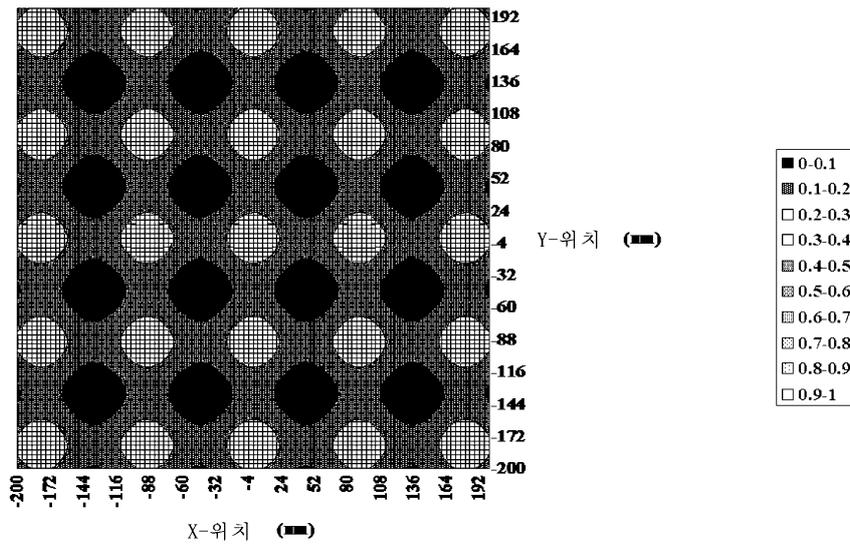
도면4



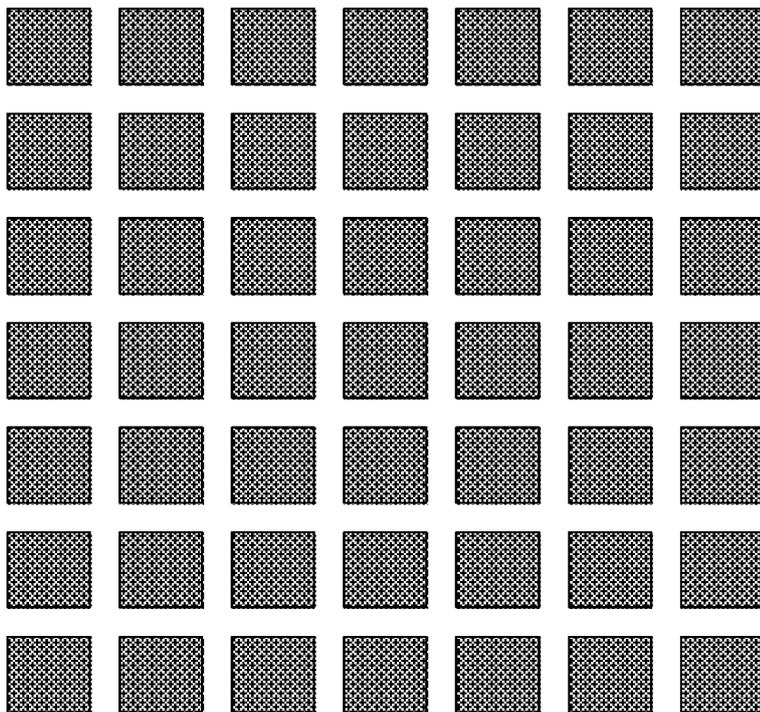
도면5



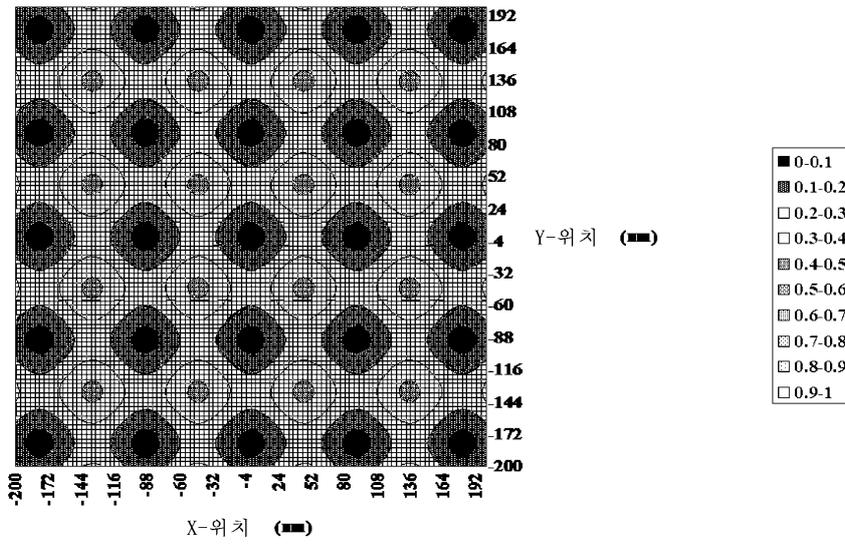
도면6



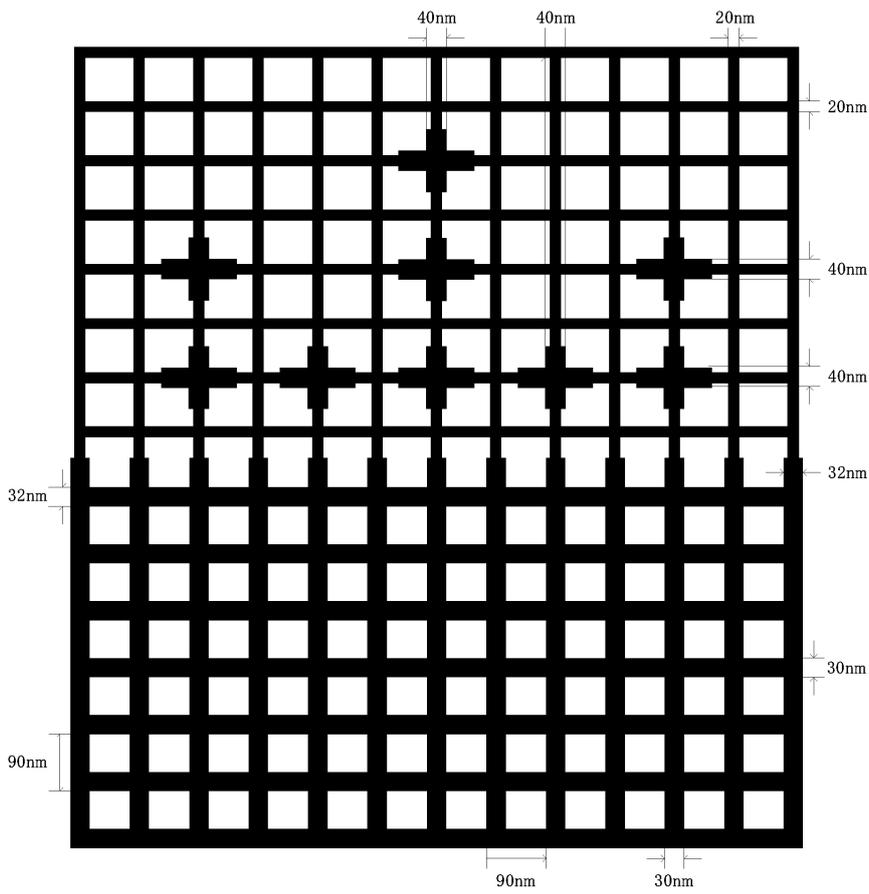
도면7



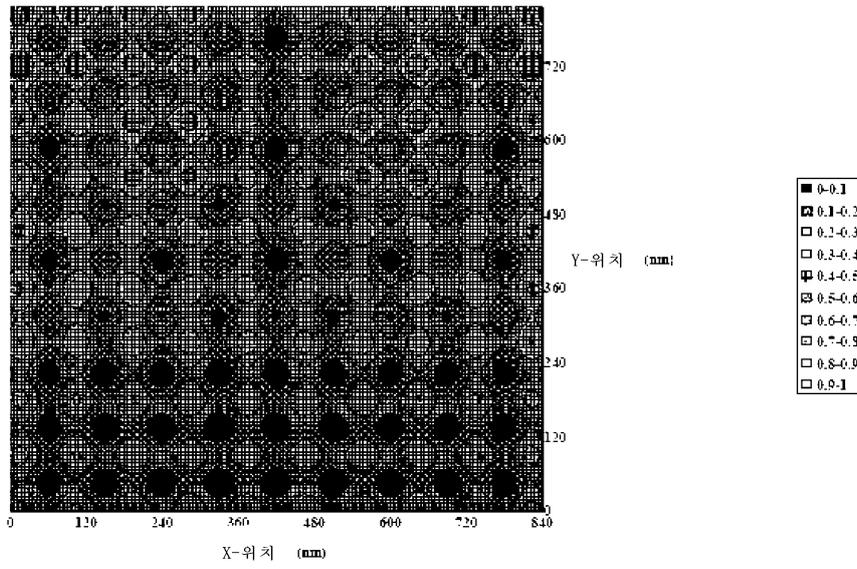
도면8



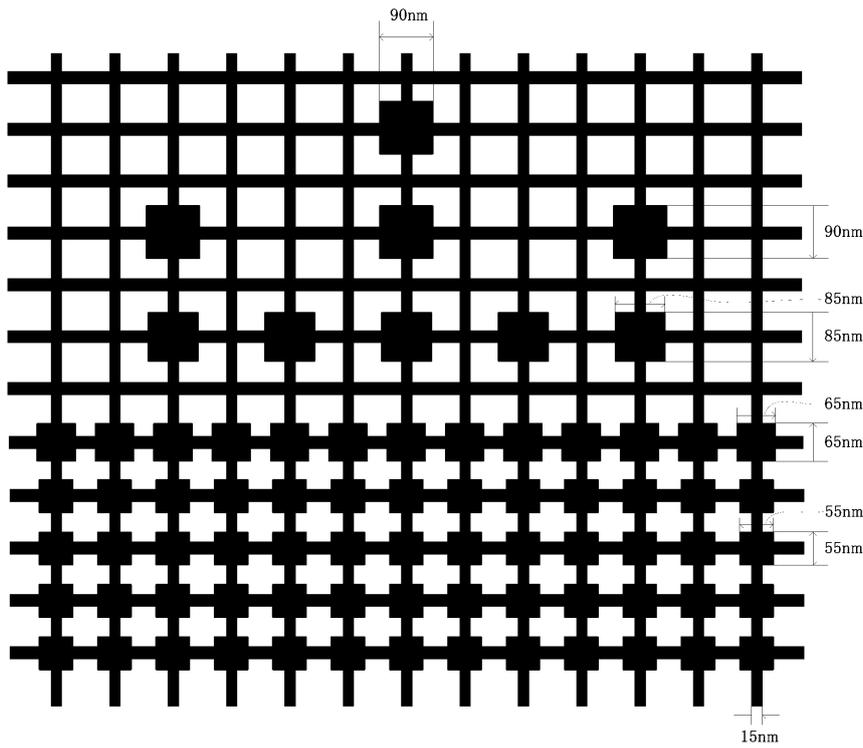
도면9



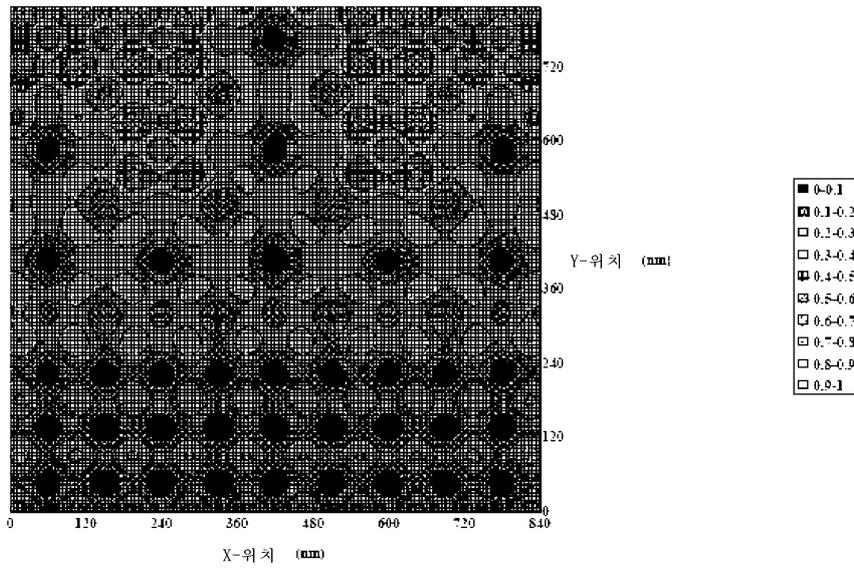
도면10



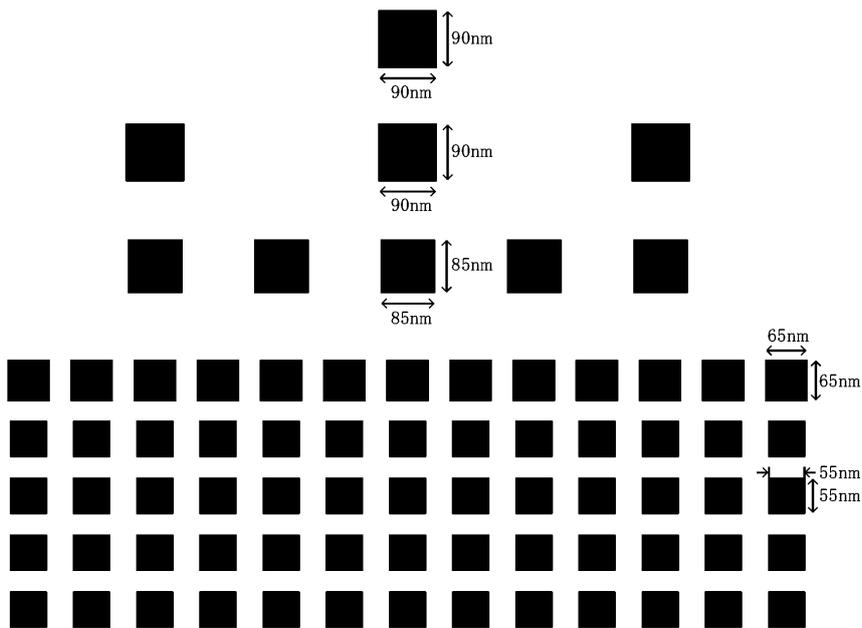
도면11



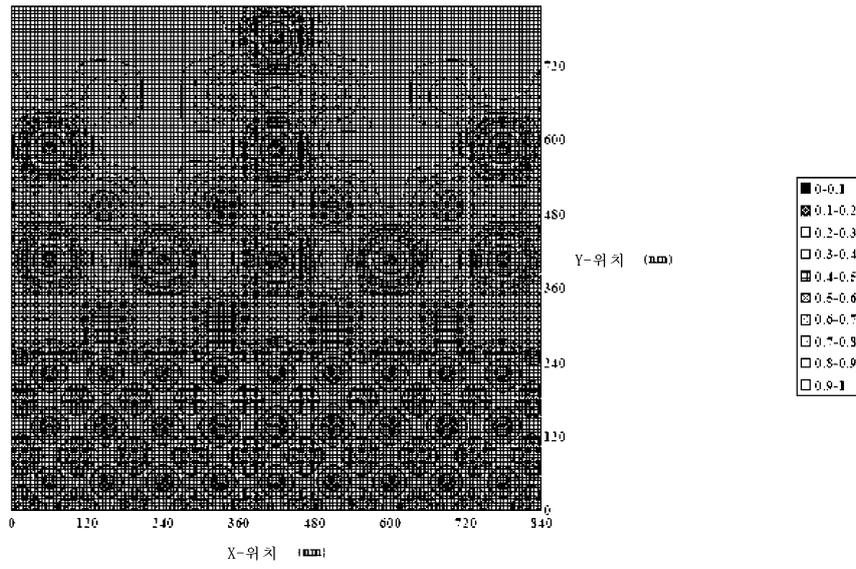
도면12



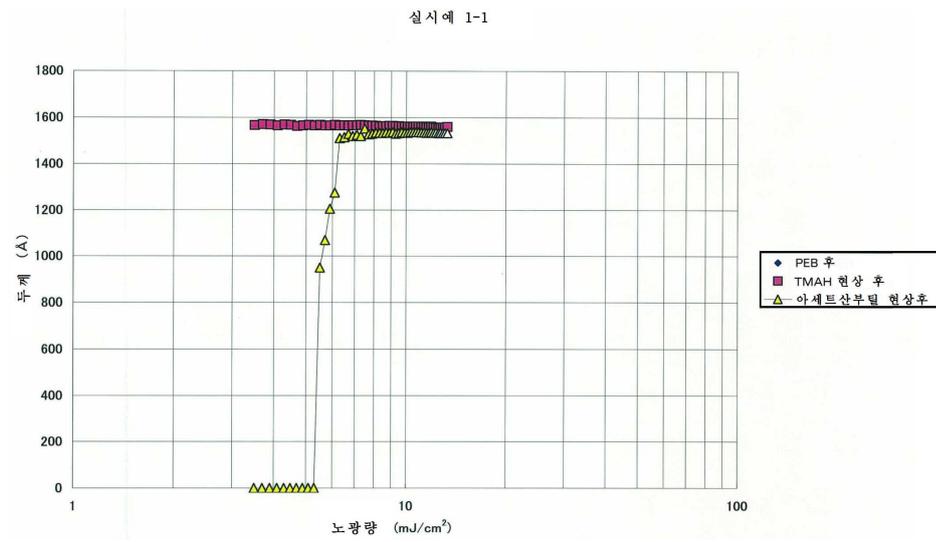
도면13



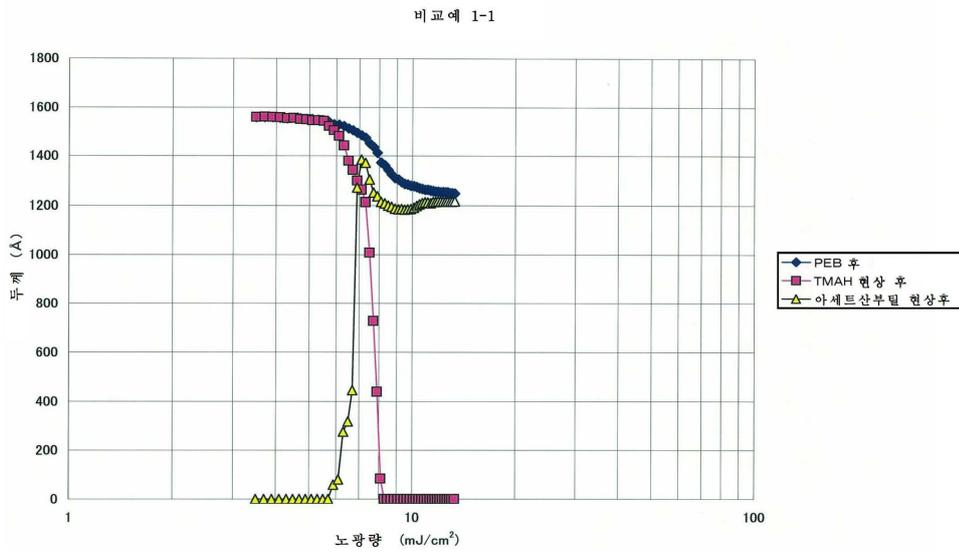
도면14



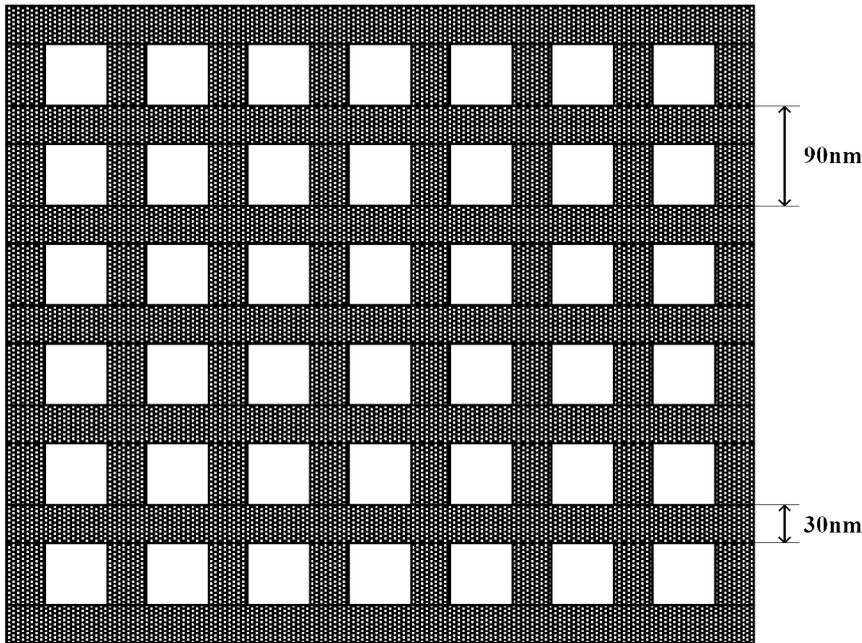
도면15



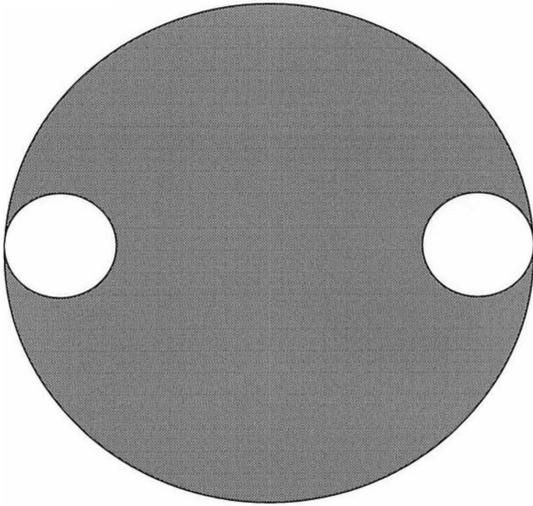
도면16



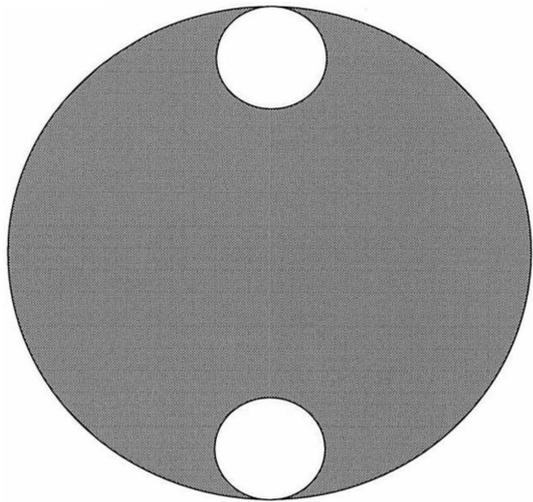
도면17



도면18



도면19



도면20

